

Wachstum und Charakterisierung von großflächigem Graphen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Gerald Volkmar Troppenz

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter/-innen: Prof. Dr. Klaus Rademann

Prof. Dr. Norbert H. Nickel

Tag der mündlichen Prüfung: 10. März 2014

Meinem Großvater Ernst Troppenz
** 24. August 1932; † 06. Oktober 2013*

Abstract

The growth of macroscopic single-layer graphene and its implementation in large-area electronic devices is of major interest. Large area graphene is grown by an optimized CVD-process on polycrystalline copper foil and transferred to suitable substrates by a self-developed transfer process. Transmission-spectroscopic investigations indicate that the manufactured graphene exhibits almost constant transmission of 97.6% between 450 - 800 nm. NEXAFS-, XPS-, as well as Raman experiments were conducted to demonstrate the low defect density in the sp^2 hybrid structure of the manufactured graphene. Large internal biaxial compressive strain is introduced in graphene due to the thermal expansion mismatch between graphene and copper. The mechanism of the stepwise strain relaxation is fully revealed by AFM and Raman measurement techniques. The remaining strain in the material is thoroughly quantified. Interestingly, the first step of the strain relaxation process results in a pronounced ripple structure on the Cu substrate and in graphene wrinkle formation. Removing graphene from the Cu substrate and transferring it to SiO_2 results in a shift of the 2D phonon mode by 27 cm^{-1} to lower frequencies. Hall effect measurements of an $8 \times 8\text{ mm}^2$ graphene layer on corning eagle borosilicate glass exhibit a charge carrier mobility of $2070\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ at hole concentrations of $3.6 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$, respectively. After deposition of Si cover layers, the structure of graphene is preserved. It is found that the crystallization of the Si has a significant influence on the field effect doping of buried graphene layers. Hall and Raman experiments show that the crystallization process of amorphous silicon leads to a change in the type of majority charge carriers in graphene. The n-type behavior originally displayed in the conductivity of the studied graphene layer changes to a p-type behavior. Finally, investigation of the permeability of graphene towards diffusion of B, Al and Na by SIMS measurements show that it poses no diffusion barrier under the conditions of liquid phase crystallization of Si on glass. Nevertheless, expectations for further applications in liquid phase crystallized superstrate thin film solar cells are raised by the retention of the basic structure of graphene after burial under crystalline Si.

Kurzzusammenfassung

Das Wachstum makroskopischen und einlagigen Graphens und dessen Implementierung in großflächige Bauelementen ist von großem Interesse. Großflächiges Graphen wird mit Hilfe eines optimierten CVD-Prozesses auf polykristalliner Kupferfolie bei hohen Temperaturen gewachsen und durch einen eigens entwickelten Transferprozess auf geeignete Substrate transferiert. Transmissionsspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass sich die hergestellten Graphenschichten im Wellenlängenbereich von 450-800 nm durch eine Transmission auszeichnen, die nicht wesentlich von 97.6% abweicht. NEXAFS-, XPS und Raman-Experimente belegen, dass die sp^2 -Hybridstruktur des Graphens arm an Defekten ist. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und Kupfer, wird großflächiges Graphen während des Abkühlprozesses biaxial und kompressiv verspannt. Unter Verwendung von AFM- und Raman-Experimenten werden der Mechanismus des schrittweisen Verspannungsabbaus vollständig aufgeklärt und die Teil- sowie Restverspannungen quantifiziert. Interessanterweise führt der erste Schritt des Verspannungsabbaus während des Abkühlprozesses zur Ausbildung einer ausgeprägten Rillenstruktur auf der Cu-Substratoberfläche und zum Aufwerfen von Graphenfalten. Die Relaxation weiterer Verspannung während des Graphentransfers vom Cu-Wachstumssubstrat auf SiO₂-bedecktes Si führt zu einer Frequenzverschiebung der 2D Phonon-Mode um -27 cm^{-1} . Hall-Effekt-Messungen einer $8 \times 8\text{ mm}^2$ großen Graphenschicht auf Corning Eagle Borosilikatglas zeigen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $2070\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ im Graphen. Weiterhin ergeben diese Messungen eine Lochkonzentration von $3.6 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ in diesen Schichten. Das Aufbringen zusätzlicher Si-Deckschichten ändert die strukturellen Eigenschaften des Graphens nicht. Allerdings hat die Kristallinität der Deckschicht Einfluss auf die elektrischen Charakteristika. Hall- und Raman-Experimente zeigen, dass die Kristallisation von a-Si zum Wechsel der Majoritätsladungsträger im Graphen führt. Die zuvor n-leitende Graphenschicht wird p-leitend. SIMS-Messungen zeigen, dass Graphen im Hinblick auf die Diffusion von B, Al und Na aus dem Glassubstrat während der Flüssigphasenkristallisation von Si, keine Barriere darstellt. Der durch Raman-Experimente gezeigte Erhalt der Graphenstruktur nach Bedeckung mit kristallinem Si, weckt dennoch Erwartungen, Graphen zukünftig beispielsweise als vergrabenen Frontkontakt in flüssigphasenkristallisierten Dünnschichtsolarzellen in Superstratkonfiguration implementieren zu können.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Experimentelles Vorgehen	3
1.1 Herstellungsmethoden	3
1.2 Analysemethoden	5
2 Experimentelle Ergebnisse	9
2.1 Herstellung und Charakterisierung von Graphen	9
2.2 Verspannungen in großflächigem Graphen	23
2.3 Elektrische Eigenschaften, Transport und Barrierefunktion	37
3 Diskussion	51
3.1 Von einfacher Struktur zu außergewöhnlichen Eigenschaften	51
3.2 Verspannungseinfluss auf Phononen und Substratmorphologie	69
3.3 Großflächiges Graphen auf dem Weg zur Bauelementintegration	82
4 Zusammenfassung	91
Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen	95
Veröffentlichungen	117
Danksagung	121

Einleitung

Graphen ist ein zweidimensionales Kohlenstoffallotrop und nur ein Atom dick. Durch jeden Bleistiftstrich wird es tausendfach hergestellt.¹ Dennoch wurden Grapheneinkristalle erst im Jahre 2004 gezielt isoliert und schließlich beobachtet.² Doch nicht für diese Leistung wurden André Geim und Konstantin Novoselov im Jahre 2010 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt,³ sondern für die von ihnen durchgeführten, *bahnbrechenden Experimente am zweidimensionalen Material Graphen*.⁴ Durch die Isolation einlagiger Graphenkristalle haben sie die nicht für möglich gehaltene Existenz^{5,6} eines zweidimensionalen Materials belegt. Auf der Suche nach einem elektrischen Feldeffekt gelang ihnen darüber hinaus der Nachweis des Quanten-Hall-Effekts in diesen Kristallen,^{7,8} welcher auf Grund der extremen elektronischen Qualität dieser Kristalle sogar bei Raumtemperatur beobachtet wird.⁹ Dies zeigte eindeutig, dass der Ladungstransport in Graphen durch die Dirac-Weyl-Gleichung korrekt beschrieben wird¹⁰ und die Ladungsträger in zweidimensionalem Graphen quasi-masselose Dirac-Fermionen darstellen. Extreme Ladungsträgerbeweglichkeiten von $> 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sind eine Konsequenz dieses ballistischen Transports.¹¹ Diese Kombination aus der Entdeckung eines nicht für möglich gehaltenen Materials und dem Nachweis seiner außergewöhnlichen elektronischen Qualität, führte zu einem explosionsartigen Interesse¹² und zur Entdeckung weiterer einzigartiger Eigenschaften von Graphen.¹³ Neben der höchsten Bruchfestigkeit von 42 N m^{-1} ,¹⁴ weist es mit $\approx 5 \times 10^3 \text{ W mK}^{-1}$ ebenso die höchste Wärmeleitfähigkeit aller bisher bekannten Materialien auf.¹⁵ Obwohl Graphen nur ein Atom dick ist, absorbiert es $2.3\% \pm 0.1\%$ weißen Lichts, ein Verhalten, das auf Grund der Wechselwirkung des Lichts mit den zweidimensionalen Dirac-Fermionen des Graphens allein durch die Feinstrukturkonstante $\alpha \approx \frac{1}{137}$ bestimmt ist.¹⁶

Diese herausragenden elektronischen, mechanischen sowie optischen Eigenschaften wurden jedoch gesamtheitlich an mikrometergroßem Graphen demonstriert. Die Transformation derartig kleinen Graphens in großflächige Graphenschichten unter Erhalt dieser hervorragenden Eigenschaften zur Implementierung von Graphen in großflächige Bauelemente ist daher Ziel dieser Arbeit.

Ultradünne Graphitfilme können auf verschiedenen Metallsubstraten wie zum Beispiel Ru, Rh und Ni gewachsen werden.^{17,18} Diesem Wachstumsprozess liegt die Segregation der Kohlenstoffsichten beim Abkühlen des Metalls zu Grunde.¹⁹ Die hohe Löslichkeit von Kohlenstoff in Ni führt jedoch zum Wachstum mehrlageriger Graphitschichten.^{20,21} Cu hingegen weist eine deutlich geringere Kohlenstofflöslich-

keit auf.²² Daher ist die katalytische Spaltung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen während der chemischen Gasphasenabscheidung selbstlimitierend.²³ Dieses Verfahren führt daher zu Graphen mit einem Anteil an einlagigen Graphenschichten auf der Cu-Oberfläche von mehr als 95%.²⁴ Der Transfer der so hergestellten Graphenschichten vom Cu-Wachstumssubstrat auf beliebige Materialien ist jedoch nicht rückstandsfrei und zeigt Auswirkungen auf die optoelektronische Qualität²⁵ und die Ladungsträgerbeweglichkeit im hergestellten Graphen.²⁶ Letztere ist zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die Ladungsträgerbeweglichkeit in natürlichem Graphen.¹³ Weiterhin ist über die Auswirkung dieser Wachstums- und Transferprozesse auf Verspannungen in großflächigen, zweidimensionalen Graphenschichten bisher wenig bekannt. Diese sind jedoch von großem Interesse, da anhand von natürlich Graphenkristallen gezeigt wurde, dass Verspannungen enormen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von Graphen haben.^{27,28} Weiterhin ist der Einfluss der bei hohen Temperaturen katalytisch gebildeten Graphenschicht auf die mikroskopische Oberflächenkristallausrichtung des Cu-Substrates nicht untersucht.

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit natürliche Graphenkristalle als Referenzmaterial isoliert und mit Hilfe geeigneter Methoden identifiziert sowie charakterisiert. Weiterhin wurde ein Prozess zum Wachstum von Graphen auf Cu adaptiert, optimiert und Quadratzentimeter große Graphenschichten damit hergestellt. Diese Schichten wurde in einem entwickelten Transferprozess auf verschiedene Substrate transferiert und seine chemische Struktur im Hinblick auf Defekte untersucht. Die Induktion, sowie die Relaxation von Verspannungen in großflächigem Graphen und deren zu Grunde liegende Prozesse wurden ebenso erforscht. Der vollständige Mechanismus von Verspannungsauf- und -abbau wurde dadurch entschlüsselt. Die optischen sowie elektronischen Eigenschaften des hergestellten Graphens wurden charakterisiert. Dazu wurden Hall-Effekt-Messungen an Quadratzentimeter großen Graphenschichten durchgeführt. Darüber hinaus wurden auch die elektronischen Eigenschaften solcher Schichten, jedoch vergraben unter Silizium, mit dieser Methode bestimmt. Diese Arbeit beschäftigte sich im Wesentlichen mit dem Wachstum und der Charakterisierung der strukturellen, verspannungsmechanischen sowie optoelektronischen Eigenschaften großflächigen Graphens.

1 Experimentelles Vorgehen

Die Herstellung und die Charakterisierung dünner Graphenschichten bedürfen spezieller Methoden. Die in dieser Arbeit genutzten Vorgehensweisen und Methoden zur Probenpräparation bzw. zur Analyse der Proben werden in diesem Kapitel konzentriert zusammengefasst. Es wird beschrieben, wie Grapheneinkristalle, aber auch großflächiges Graphen, hergestellt und transferiert werden. Weiterhin wird erläutert, welche Verfahren zur Deposition bzw. Kristallisation dünner Si-Schichten zum Einsatz kamen, um daraufhin die Eigenschaften von darunter vergrabener Graphen untersuchen zu können. Im letzten Abschnitt werden die zur Charakterisierung der Graphen- bzw. Si-Schichten verwendeten Geräte, Analyseparameter und -methoden beschrieben.

1.1 Herstellungsmethoden

Aus einem Graphitkristall isoliertes Graphen wird als natürliches Graphen bezeichnet. In dieser Arbeit wurden natürliche Grapheneinkristalle aus hochgradig geordnetem Graphit (engl. *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*, HOPG) der Güteklasse ZNH (Advanced Ceramics) hergestellt. Zur wiederholten Spaltung des Materials wurde handelsübliches Klebeband genutzt. Bei dieser sog. *Scotch™-Tape-Methode* werden unter Verwendung des Klebebands, vom HOPG dünne Graphitschichten bestehend aus einigen hundert Monolagen abgezogen. Durch Aufspalten der Schichten wird diese Zahl reduziert bis die Klebebandanhaftungen nahezu transparent sind. Anschließend wird der Schichten-behaftete Bereich des Klebebandes auf einen mit 300 nm SiO₂ beschichteten p-Si (111)-Kristall aufgebracht und vorsichtig wieder abgezogen. Sofern nicht anders erwähnt, wurde dieses Substrat für alle folgenden Untersuchungen an Graphen verwendet. Die SiO₂-Schichtdicke spielt dabei eine entscheidende Rolle um Graphen überhaupt sichtbar zu machen (siehe Abschnitt 3.1.1).

Zur sonochemischen Flüssigphasenexfoliation (engl. *Liquid Phase Exfoliation*, LPE) von Graphen wurden Graphitflocken (Sigma-Aldrich) mit N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP, $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) gemischt. Die Mischung wurde daraufhin für 30 min in ein Ultraschallbad (Bandelin) gegeben, anschließend für 90 min bei 500 min^{-1} in einer Zentrifuge (Hettich) zentrifugiert und abschließend durch Auftropfen auf einen SiO₂ (300 nm)/p-Si (111)-Wafer aufgetragen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht oder im Hochvakuum evaporiert. Eine auf diese Art hergestellte Graphenschicht ist in Abb. 2.3 gezeigt.

Großflächiges Graphen wurde mit Hilfe von chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *Chemical Vapor Deposition*, CVD) auf 25 µm dünner Kupferfolie (99.8% Metallgehalt, Sigma-Aldrich) hergestellt. Die Folie wurde mit Schleifpaste (Korngröße 1 µm) poliert, 10 min in Isopropanol (VLSI-Reinheitsgrad, Technic Inc.) im Ultraschallbad und 10 min in Eisessig ($\geq 99.5\%$, Chemsolute) gereinigt, mit Aquadest gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurde sie in einem Quarzrohrföfen (Gero) für 30 min bei 1000 °C und 1 mbar im H₂-Strom (2 sccm) behandelt. Nach weiteren 30 min bei 1000 °C, 5×10^{-2} mbar und 0.7 sccm H₂ wurde CH₄ (15 sccm) für 60 min bei 1000 °C, 1 mbar und 0.7 sccm H₂ über die Kupferfolie geleitet. Der beschriebene Prozess ist in Abb. 2.4(a) schematisch dargestellt.

Im Rahmen des Transferprozesses von großflächigem Graphen wurde Nitrocelluloselack (NC) auf die Graphen-beschichtete Kupferfolie aufgeschleudert. Das Cu wurde in 3 M wässriger FeCl₃-Lösung ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) aufgelöst, das geschützte Graphen anschließend abgefischt, mit Aquadest gespült und durch erneutes Abfischen auf das gewünschte Substrat aufgebracht. Abschließend wurden die Proben in Essigsäureethylester ($\geq 99.9\%$, Roth) vom Lack befreit. Auf diese Weise transferierte Graphenschichten sind in den Abbildungen 2.4(a) und 2.5 gezeigt.

Graphen wurde im Rahmen dieser Arbeit unter zwei verschiedenen dicken Si-Schichten (300 nm bzw. 10 µm) vergraben. Im ersten Fall wurden 300 nm dünne, amorphe Si-Schichten mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. *Physical Vapour Deposition*, PVD) in einer PVD-Anlage (Eigenbau) mit Elektronenstrahlverdampfer deponiert. Das verwendete 6N Si-Grundmaterial ($>1000 \Omega \text{ cm}$) wurde mit einer Depositionsrate von $\approx 150 \text{ nm min}^{-1}$ und bei einer Substrattemperatur von 200 °C auf nicht-rotierende Proben (großflächiges Graphen auf Corning Eagle Borosilikatglas) abgeschieden. Die Schichten wurden nicht dotiert. In einem Zonen-Schmelzverfahren wurden die Si-Schichten im zweiten Schritt Elektronenstrahl-kristallisiert. Die Energiedichte und die Zuggeschwindigkeit des 10 cm langen Elektronenstrahls betrugen $500\text{--}725 \text{ mJ mm}^{-2}$ bzw. 6 mm s^{-1} . Der Prozesshintergrunddruck lag bei $\approx 10^{-7}$ mbar. Der Prozess ist in Abb. 2.19(a) schematisch dargestellt.

Die 10 µm dicken Si-Schichten wurden ebenfalls in einer PVD-Anlage (VAAT Dresden) mit Elektronenstrahlverdampfer (Ferrotec) deponiert. Das verwendete 6N Si-Grundmaterial ($>1000 \Omega \text{ cm}$) wurde mit einer Rate von $> 500 \text{ nm min}^{-1}$ und bei einer Substrattemperatur von $\approx 600 \text{ °C}$ auf rotierende Proben (großflächiges Graphen auf Corning Eagle Borosilikatglas) abgeschieden. In einem Zonen-Schmelzverfahren wurden diese Si-Schichten anschließend Laser-kristallisiert. Dazu wurde ein CW-Laser (Limo) mit einer Wellenlänge von 809.2 nm verwendet. Er bietet einen 30.91 mm breiten Top-Hat Fokus. Zuggeschwindigkeit und Stromstärke betrugen 3 mm s^{-1} bzw. 16-20 A. Dieser Prozess ist unter anderem in Abb. 2.21 schematisch dargestellt.

In Vorbereitung auf Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) wurden die betreffenden Proben zur Verhinderung von elektrischer Aufladung mit 10 nm dünnen

Goldschichten mittels einer PVD-Anlage (Univex 450, Leybold Heraeus) bei einem Hintergrunddruck von $\approx 10^{-7}$ mbar abgeschieden. Zur etwaigen Kontaktierung von Hall-Proben wurden 10 bzw. 200 nm dünne Ti- bzw. Au-Schichten ebenfalls mittels einer PVD-Anlage (Eigenbau) bei einem Hintergrunddruck von $\approx 10^{-6}$ mbar auf den Proben abgeschieden. In beiden PVD-Anlagen ist ein thermischer Verdampfer verbaut.

1.2 Analysemethoden

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (S-4100 SEM, HITACHI) mit kaltem Feldemitter angefertigt. Eine damit angefertigte Aufnahme ist beispielsweise in Abb 2.1(b) gezeigt. Für die Detektion der gebeugten, rückgestreuten Elektronen (engl. *Electron Backscatter Diffraction*, EBSD), das heißt zur Ermittlung von Kristallausrichtungen, wurde ein im selben Aufbau installiertes EBSD-System (OIM XM4, EDAX-TSL) verwendet. Das System rastert die Probe mit dem Primärelektronenstrahl ab und wertet dabei die sog. Kikuchi-Muster jedes Messpunktes automatisch aus. Diese Muster entstehen durch Beugung der Primärelektronen an Kristallgitterebenen. Sie sind für unterschiedliche Kristallausrichtungen spezifisch. Die Ausrichtung eines Kristalls lässt sich daher mit Hilfe der EBSD identifizieren. Eine einlagige Graphenschicht auf Cu kann kein Kikuchi-Muster zeigen. Sie weist nicht wie dafür erforderlich, ein dreidimensionales Gitter auf. Auch können sie sowohl die Primärelektronen, als auch die gebeugten Elektronen problemlos durchdringen. Die mit dem EBSD-System angefertigten Aufnahmen sind in den Abbildungen 2.16(c) und (d) gezeigt. Zur Detektion elementspezifischer Röntgenstrahlung, das heißt zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Graphennukleationskeime, wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX) daran durchgeführt. Dazu wurde ebenfalls im selben Aufbau, ein Silizium-Driftkammer-Detektor (SDD, EDAX) verwendet. Die Ergebnisse damit durchgeführter Messungen sind im Abschnitt 2.2.4 gezeigt.

Mikroskopaufnahmen wurden entweder mit Hilfe eines Tischmikroskops (Leitz DMRX, Leica) und einer in diesem Aufbau verbauten Spiegelreflexkamera (EOS 600D, Canon) oder mit Hilfe eines in einem Raman-Spektrometer verbauten Mikroskops (BX51, Olympus) und einer schwarz-weiß Videokamera (Cool SNAPcf, Photometrics) aufgenommen. Für Farbfotographien wurde die selbe Spiegelreflexkamera wie für Mikroskopaufnahmen am Tischmikroskop verwendet.

Die Raman-Messungen wurden an zwei verschiedenen Raman-Spektrometern in Rückstreukonfiguration durchgeführt. Im ersten Aufbau (Princeton Instruments, Roper Scientific) stehen ein Dreifachmonochromator (TriVista, Princeton Instruments), ein Mikroskop (BX51, Olympus) mit elektrischem xyz-Tisch und neben weiteren ein Ar^+ -Laser (Innova, COHERENT) zur Verfügung. Zur Aufnahme der Spek-

tren dieser Arbeit wurden die 488 bzw. die 514 nm-Linien dieses Lasers genutzt. Die Auflösung des Setups beträgt 0.4 cm^{-1} . Im Falle der Messungen, welche mit der 632.82 nm-Linie eines He-Ne-Lasers durchgeführt wurden, kam ein konvokales Raman-Spektrometer (LabRAM 010 Micro, DILOR/ISA) mit holographischem Notch-Filter und einem Mikroskop (BX40, Olympus) zum Einsatz. Die Auflösung dieses Setups beträgt 1 cm^{-1} . Abb. 2.9 zeigt Raman-Spektren, welche mit dem erstgenannten System und einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 514 \text{ nm}$ aufgenommen wurden. In Abb. 2.19 sind Raman-Spektren gezeigt, welche mit dem letztgenannten Raman-System in Verbindung mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$ aufgenommen wurden. In Abschnitt 3.1.2 wird auf die physikalischen Hintergründe der Raman-Spektroskopie eingegangen.

Für die Transmissionsmessungen wurde ein UV-Vis-Spektrometer (Lambda 19, Perkin Elmer) mit integrierender Ulbricht-Kugel und Deuterium- bzw. Halogenlampen verwendet. Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 2.5 dargestellt.

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) dienen Photonen als Sonde. Die Photonen wechselwirken mit den Elektronen der an der Oberfläche vorhandenen Spezies und schlagen sie heraus. Diese Elektronen werden dann in einem hemisphärischen Analysator nach ihrer kinetischen Energie aufgetrennt und auf einen Detektor geleitet. Durch Abzug dieser kinetischen Energie von der Anregungsenergie, erhält man die charakteristische Bindungsenergie der Elektronen, welche je nach Bindungszustand und chemischer Umgebung der entsprechenden Oberflächenspezies, variiert. XPS liefert damit Informationen über physi- bzw. chemisorbierte Oberflächenspezies bis in eine Tiefe von wenigen Ångström. Durch die Verwendung von hochenergetischer Röntgenstrahlung im Fall von HAXPES (engl. *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy*), kann die Informationstiefe bis auf wenige Nanometer gesteigert werden. Ein Synchrotron liefert eine solche hochenergetische Röntgenstrahlung. Die Synchrotronbasierten XPS- und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Experimente (engl. *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*, NEXAFS) dieser Arbeit, wurden an der Beamline HE-SGM vom BESSY II (Berlin-Adlershof) durchgeführt. Der verfügbare Anregungsenergiebereich und die Größe des Fokusses an dieser Beamline betragen 100-700 eV bzw. $1.2 \times 0.5 \text{ mm}^2$. Die Passenergie des hemisphärischen Analysators (Scienta 3000) betrug 50 eV. Mit beiden Methoden wurden die selben Proben vermessen. Graphen wurden zuvor im Rohrofen nach der oben beschriebenen Methode auf Cu gewachsen. Die Proben wurden danach sofort ins Ultrahochvakuum (UHV) eingeschleust. Das UHV wurde zwischen den XPS- und NEXAFS-Experimenten nicht gebrochen. In Abb. 2.7 sind die am Synchrotron aufgenommenen XPS-Spektren gezeigt.

Die Labor-XPS-Experimente wurden unter Verwendung einer monochromatisierten $\text{Al } K_{\alpha}$ -Röntgenquelle (1486.74 eV) und eines hemisphärischen Analysators (Phoibos 150, Specs) durchgeführt. Der Hintergrunddruck betrug $\approx 10^{-10} \text{ mbar}$. Abb. 2.8

zeigt die an diesem Aufbau erhaltenen XPS-Spektren. Die Passenergien betrugen 100 eV für das Übersichtsspektrum, 20 eV für das Spektrum der Cu2*p*- und der O 1*s*-Regionen und 10 eV für die C 1*s*-Region. Gegebenenfalls sind die in dieser Arbeit gezeigten XPS-Spektren um ihren Untergrund korrigiert. Zur Korrektur des Untergrundes wurde dieser nach Shirley²⁹ angenähert und anschließend von den Daten abgezogen. Der Shirley-Untergrund ist eine empirisch ermittelte Funktion. Sie nähert den durch Sekundärelektronen verursachten Untergrund an. Im Falle der Cu2*p*-Region wurde der Untergrund vor dessen Abzug manuell angepasst. Die Spektren wurden mit Hilfe von Voigt- bzw. Doniach Sunjic-Funktionen entfaltet. Erste-re sind symmetrische Lorentz-Gauß-Summenfunktionen. Sie werden zur Anpassung von XPS-Signalen verwendet. Eine Doniach Sunjic-Funktion stellt eine asymmetrische Funktion dar.³⁰ Sie wird zur Anpassung von Metall-Signalen verwendet. Derartige Signale zeichnen sich gerade durch eine asymmetrische Linienform aus.

Die NEXAFS-Spektroskopie ist zur Untersuchung der Ausrichtung der p_z-Orbitale des aufgewachsenen Graphens bezüglich seines Cu-Substrates geeignet. Sie macht sich die Durchstimbarkeit der Energie der Röntgenstrahlung am Synchrotron zu Nutze. Die Anregungsenergie wird um die sog. Absorptionskante eines auf der Oberfläche vorhandenen Elementes variiert. Erreicht sie den zum Herausschlagen von Elektronen benötigten Wert, steigt die Absorption an. Der verursachte, starke Signalanstieg im Spektrum wird daher als Absorptionskante bezeichnet. Dieses Signal ist elementspezifisch. Durch Variation des Einstrahlwinkels wird die Wechselwirkung des linear polarisierten Synchrotronlichtes mit ausgewählten Übergängen verstärkt oder abgeschwächt. Das Signal steigt an oder wird schwächer. Dadurch lassen sich Aussagen über die Ausrichtung und die Ordnung von Oberflächenspezies treffen. Die NEXAFS-Spektren stellen die partielle Elektronenausbeute (engl. *Partial Electron Yield*, PEY) dar. Sie wurden unter Verwendung einer Mikrokanalplatte in Verbindung eines vorgeschalteten -150 V Bremsfeldes aufgenommen. Dieses Bremsfeld dient der Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Es hält jene Elektronen zurück, die nicht zum Messsignal beitragen, das Spektrum aber verfälschen würden. Die so erhaltenen NEXAFS-Spektren sind in Abb. 2.6 dargestellt und werden im Abschnitt 3.1.4 eingehend diskutiert. Das Synchrotron wurde im *decay*-Modus betrieben. XPS- und NEXAFS-Spektren wurden daher auf den jeweiligen Ringstrom normiert.

Die Restrukturierungen der Cu-Substratoberfläche wurden mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) untersucht. Dazu diente ein Mikroskoptisch-kompatibles Rasterkraftmikroskop (MultiView 2000, Nanonics) mit gebogenen, Cr-beschichteten Cantilevern (SuperSensor). Damit angefertigte Oberflächenaufnahmen sind in Abb. 2.12(a) und (b) gezeigt. Hochaufgelöste Aufnahmen Graphen-bedeckter Cu-Oberflächen wurden mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (Nanowizard III, JPK) unter Verwendung von Si-Cantilevern (Olympus) mit einer Federkonstante von 42 N m⁻¹ ausgeführt. Die in Abb. 2.13 gezeigten Aufnahmen wur-

de damit angefertigt. Sämtliche AFM-Messungen wurden im Intermittent-Kontakt-Modus unter Umgebungsbedingungen durchgeführt.

Die elektrische Charakterisierung der Graphenproben wurde mit Hilfe von Hall-Effekt-Messungen an einem Hall-Aufbau (Eigenbau) durchgeführt. Das Graphen wurde mit Hilfe von Silberleitpaste an den Probenrändern kontaktiert. Die Kontakte zeigten Ohmsches Verhalten und waren in van-der-Pauw-Geometrie angeordnet. Die kontaktierte Probenfläche betrug $8 \times 8 \text{ mm}^2$.

Die SIMS-Experimente wurden von der Firma EAG (Sunnyvale, CA) durchgeführt. Es kamen ein SIMS-Aufbau (CAMECA) mit magnetischem Sektor und O_2^+ -Primärionen zum Einsatz. Die Proben wurden zuvor mittels PVD (siehe oben) mit einer 10 nm dünnen Goldschicht beschichtet um deren elektrische Aufladung zu vermeiden. In Abb. 2.22 sind die erhaltenen SIMS-Spektren gezeigt.

2 Experimentelle Ergebnisse

Graphen ist ein zweidimensionaler Kohlenstoffkristall und daher nur ein Atom dick.⁷ Die Herstellung und die Charakterisierung dieses außergewöhnlichen Materials bedarf daher spezieller Methoden. Im Abschnitt 2.1 dieses Kapitels werden zwei grundverschiedene Herangehensweisen zur Graphenherstellung vorgestellt. Dies sind die Herstellung aus Graphit und die Graphendeposition mit Hilfe von Methan auf polykristalliner Kupferfolie. Es wird gezeigt wie es gelingt, großflächiges Graphen herzustellen und auf beliebige Substrate zu transferieren. Weiterhin wird das erhaltene Graphen charakterisiert. Dazu werden die Methoden REM, Raman-Spektroskopie, Transmissionsspektroskopie, XPS sowie NEXAFS verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Abschnitt 3.1 diskutiert.

Im zweiten Abschnitt 2.2 dieses Kapitels, wird der Einfluss des Wachstums- und Transferprozesses auf Verspannungen im Graphen untersucht. Anhand von Raman-Spektren und AFM-Aufnahmen wird gezeigt, dass sich während dieser Prozesse Verspannungen im Graphen abbauen. Der Einfluss der Kristallorientierung des polykristallinen Kupfersubstrates auf die Relaxation der Verspannung wird ebenfalls im Abschnitt 2.2 untersucht. Dazu dienen REM, EBSD und AFM-Aufnahmen. Im Abschnitt 3.2 werden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

Im letzten Abschnitt 2.3 dieses Kapitels werden die elektrischen Eigenschaften, der Transport und die Barrierefunktion des großflächigen Graphens untersucht. Graphen wurde unter Si vergraben und das Si anschließend kristallisiert. Diese Experimente stellen einen Meilenstein auf dem Weg zur Implementierung von Graphen in großflächigen Bauelementen wie zum Beispiel Solarzellen dar. Mit Hilfe von Hall-, Raman- und SIMS-Experimenten wurden die Graphen- und Si-Schichten charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 3.3 diskutiert.

2.1 Herstellung und Charakterisierung von Graphen

Die Existenz und somit die Herstellung von zweidimensionalen Kristallen galt lange Zeit als ausgeschlossen.⁵ Diese Annahme wurde eindrucksvoll durch die Experimente von Andre Geim und Konstantin Novoselov widerlegt.² Sie demonstrierten die Herstellung von Graphen aus HOPG mit Hilfe der sog. *Scotch™-Tape-Methode*. Diese Art von mikromechanischem Spalten (engl. *Micro-Mechanical Cleavage*, MMC) ermöglicht die Vereinzelung der Basalebenen eines Graphitkristalls. Im Zusammenhang mit solchen aus Graphit hergestellten Schichten wird oft von *natürlichem* Graphen gesprochen. Sämtliche Graphit-basierten Herstellungsmethoden werden

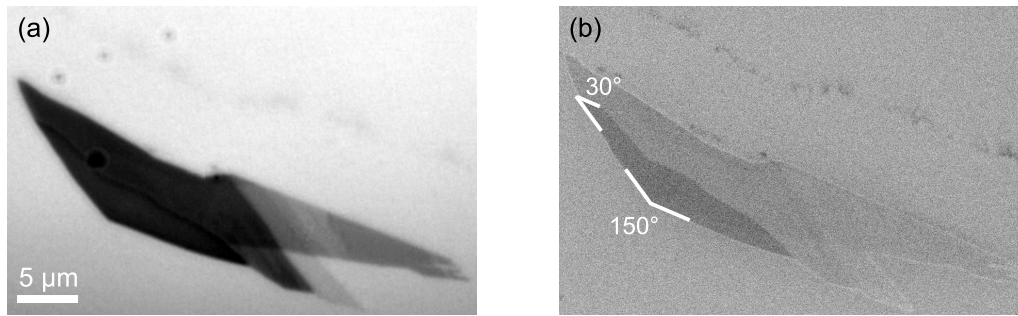


Abb. 2.1: (a) Graphenflocke unter einem optischen Mikroskop. (b) zeigt dieselbe Flocke, aufgenommen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops. Die Winkel zwischen zwei benachbarten Bruchkanten sind beispielhaft angegeben.

auch als *Top-down*-Methoden bezeichnet.³¹ Das Gegenteil stellen die sogenannten *Bottom-Up*-Methoden dar.³² Unter diesem Oberbegriff fasst man sämtliche Herstellungsmethoden zusammen, bei denen Graphen aus einzelnen Atomen oder Molekülen synthetisiert wird. Dazu zählt unter anderem die Herstellung mit Hilfe der CVD.

Im folgenden Abschnitt 2.1.1 wird die Herstellung von Graphen aus Graphit erläutert. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie werden die Lagenzahlen der erhaltenen Graphenschichten bestimmt. Diese Herstellung unter Verwendung von einfachem Klebeband ermöglicht lediglich die Isolation von Graphenflocken geringer Ausdehnung (wenige μm^2). Zur Verwendung in Bauelementen wie Solarzellen oder Flachbildschirmen wird dagegen großflächiges Graphen benötigt. Im Abschnitt 2.1.2 wird anhand von Raman-Spektren gezeigt, dass es generell schwierig ist, ausgedehnte, qualitativ hochwertige Graphenschichten aus Graphit zu isolieren. In Abschnitt 2.1.3 wird daher ein alternativer Ansatz zur Herstellung von großflächigem Graphen vorgestellt, die CVD von Methan auf polykristallinem Kupfer. Der entsprechende Synthese- sowie der angeschlossene Transferprozess werden beschrieben und die erhaltenen Schichten mit Transmissionspektroskopie, XPS und NEXAFS charakterisiert.

2.1.1 Kleine Grapheneinkristalle

Mit Hilfe der in Abschnitt 1.1 beschriebenen ScotchTM-Tape-Methode lassen sich Graphenflocken mit einer Fläche von wenigen μm^2 herstellen und sichtbar machen. In Abb. 2.1 ist eine auf diese Art und Weise hergestellte Graphenflocke abgebildet. Abb. 2.1(a) zeigt die Flocke, aufgenommen mit Hilfe eines optischen Mikroskops. Es sind deutlich Bereiche mit unterschiedlichem Kontrast zu erkennen. Dunklere Bereiche zeichnen sich durch eine höhere, helle Bereiche durch eine geringere Lagenzahl aus. Abb. 2.1(b) zeigt dieselbe Flocke, aufgenommen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Dafür wurde eine Anregungsspannung von 1 kV verwendet. Auch hier zeichnen sich dickere Bereiche durch einen erhöhten Kontrast

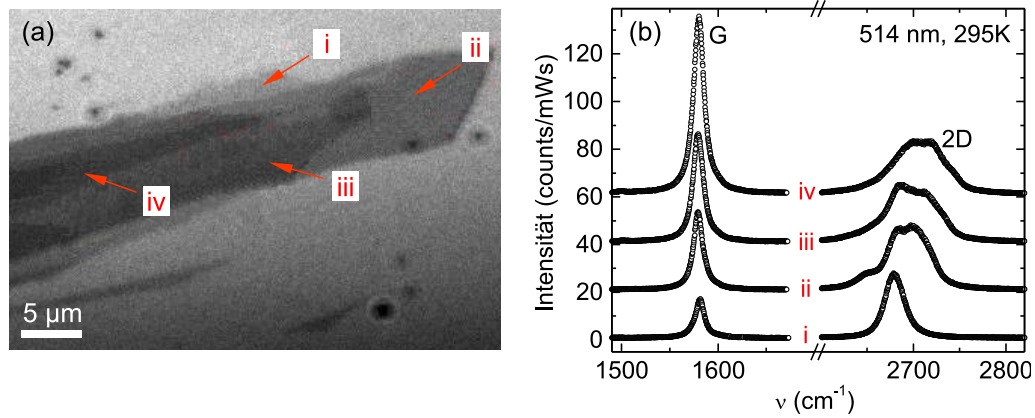


Abb. 2.2: (a) Graphenkristall mit Bereichen unterschiedlicher Lagenzahl. Die Pfeile (i)-(iv) markieren die Messpositionen. (b) zeigt Raman-Spektren von einlagigem, zweilagigem, dreilagigem und mehrlagigem Graphen, gemessen auf den Positionen (i)-(iv).

aus. Ebenfalls bemerkenswert sind die Winkel der Bruchkanten. Graphen bricht bevorzugt entlang zweier verschiedener Kanten, der armchair- oder zigzag-Kante.³³ Beide unterscheiden sich um einen Winkel von 30° . Wie in Abb. 2.1 (b) gezeigt, treten Bruchkanten von dünnen Graphenschichten daher bevorzugt in diesem Winkel oder einem ganzzahligen Vielfachen (z.B. 150°) davon auf.

Im Vergleich zu Kontrastmessungen³⁴ spielt die Raman-Spektroskopie bei der Bestimmung der Lagenzahl von mikromechanisch gespaltenem Graphen eine noch entscheidendere Rolle.³⁵ Mit dieser zerstörungsfreien Methode ist die Bestimmung der Lagenzahl und somit die Identifizierung von einlagigem Graphen innerhalb kürzester Zeit möglich. Abb. 2.2 zeigt einen Graphenkristall, an dem Micro-Raman-Experimente an Positionen unterschiedlichen Kontrastes durchgeführt wurden. Die Anregungswellenlänge betrug 514 nm. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur ausgeführt. Abb. 2.2(a) zeigt die mit Pfeilen markierten Positionen der Messungen (i)-(iv) und Abb. 2.2(b) stellt die zugehörigen Raman-Spektren dar. Zur besseren Unterscheidung sind die Spektren jeweils um 20 counts/mWs entlang der Ordinate verschoben. Spektrum (i) stellt ein typisches Raman-Spektrum von einlagigem Graphen dar. Es besteht aus den beiden zur Identifizierung der Lagenzahl entscheidenden G und 2D Phononen-Moden. Diese weisen Frequenzen von $\nu_G = 1584$ bzw. $\nu_{2D} = 2683 \text{ cm}^{-1}$ auf. Das Intensitätsverhältnis beider Moden beträgt $I_{2D}/I_G = 2$. Die Phononen-Moden zeichnen sich durch ein Lorentzprofil aus. Das Intensitätsverhältnis I_{2D}/I_G ist nicht nur von der Lagenzahl abhängig. Auch eine etwaige Änderung der Graphendotierung kann dieses Verhältnis beeinflussen. Auf diesen Zusammenhang wird in Abschnitt 3.2.1 näher eingegangen. Das Intensitätsverhältnis und die Form der 2D Phonon-Mode ändern sich im Falle des Raman-Spektrums von zweilagigem Graphen entscheidend. Spektrum (ii) stellt ein solches Raman-Spektrum von zweilagigem Graphen dar. Das Intensitätsverhältnis beträgt

hier $I_{2D}/I_G \approx 1$. Des Weiteren ändern sich die Linienbreite und -form der 2D Mode. Das Spektrum kann somit eindeutig von dem von einlagigem Graphen unterschieden werden. Im Falle von dreilagigem Graphen ändert sich das Intensitätsverhältnis der G und 2D Phononen-Moden weiter und ist bereits kleiner als 1 (vgl. Spektrum (iii)). Auch die Linienbreite und -form der 2D Mode sind erneut verändert. Spektrum (iv) stellt ein Raman-Spektrum von Graphen mit vier oder mehr Lagen dar. Das Intensitätsverhältnis der G und 2D Phononen-Moden beträgt $I_{2D}/I_G = 0.5$ und hat damit bereits den Wert für Graphit erreicht.³⁶ Diese Spektren belegen die Zweckdienlichkeit der Raman-Spektroskopie bei der Graphencharakterisierung eindrucksvoll. In Abschnitt 3.1.2 werden die physikalischen Hintergründe der Linienformveränderung der 2D Phonon-Mode des Graphens eingehend diskutiert.

2.1.2 Großflächige Graphenschichten

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Herstellung großflächiger Graphenschichten. Die lediglich von Van-der-Waals-Kräften zusammengehaltenen Basalebenen im Graphit stellen eine attraktive Graphenquelle dar. Die Isolation von Graphenkristallen aus Graphit unter Zuhilfenahme physikochemischer Methoden zur Herstellung großflächiger Graphenschichten, ist daher naheliegend. Die sonochemische LPE ist eine solche, häufig angewandte Methode.³⁷ Bei der LPE werden von vorgelegten Graphitstücken mit Hilfe von Ultraschall Graphenschichten *exfoliert*. NMP ist ein zur Exfoliation von Graphen geeignetes Lösungsmittel. Man macht sich die Ähnlichkeit der Oberflächenenergien von Lösungsmittel und Graphit-ähnlicher Oberflächen zu Nutze, um Graphen optimal, das heißt große Graphenflocken in hohen Konzentrationen, zu dispergieren.^{37–39} Diese Flocken werden danach mit Hilfe von Langmuir-Blodgett-, Drop-casting oder Spray- bzw. Druckverfahren auf ein gewünschtes Substrat aufgebracht.^{40–42} Die beschriebene Vorgehensweise zählt zu den Top-Down-Herstellungsmethoden von Graphen.

Abb. 2.3 stellt eine mit Hilfe von LPE und Drop-casting hergestellte Graphenprobe und deren Analyse mit Raman-Spektroskopie dar. Abb. 2.3(a) zeigt eine Mikroskopaufnahme der Probe. Als Substrat wurde ein mit 300 nm SiO₂ beschichteter Si-Kristall verwendet. Um eine gleichmäßige Verteilung der Graphenflocken auf der Substratoberfläche zu gewährleisten, wurden diese mit einer dem Rakeln ähnlichen Technik partiell auf der Probe verteilt. Das Kreuz markiert die Raman-Messposition. Abb. 2.3(b) zeigt das zugehörige Raman-Spektrum (unten). Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen G und 2D Phononen-Moden liegen hier bei $\nu_G = 1593$ bzw. $\nu_{2D} = 2686 \text{ cm}^{-1}$ auf. Zusätzlich zu diesen Phonon-Moden sind drei weitere vorhanden. Es handelt sich dabei um die D, D' und die D+G Phononen-Moden. Sie weisen Raman-Verschiebungen von $\nu_D = 1346$, $\nu_{D'} = 1622$ bzw. $\nu_{D+G} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die D Phonon-Mode entstammt einem Raman-Streuprozess zweiter Ordnung, welcher ein iTO Phonon und einen Defekt involviert.⁴³ Dieser Streuprozess wird in Abschnitt 3.1.2 detailliert diskutiert. Weist der vermessene Bereich keine Defekte

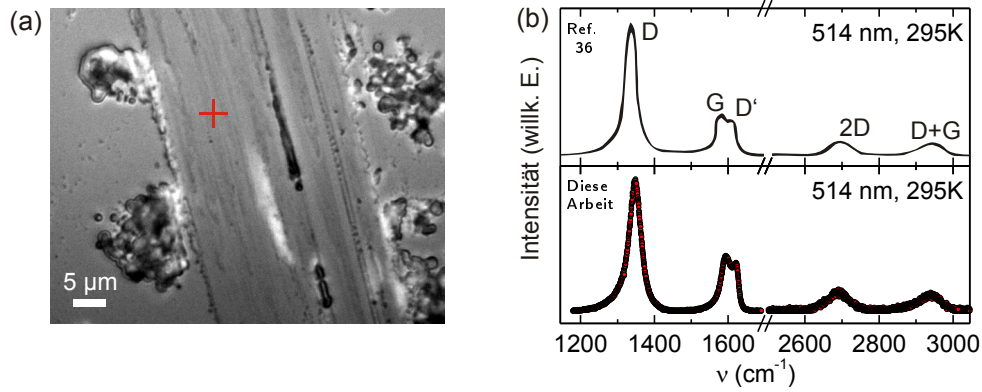


Abb. 2.3: (a) Mikroskopaufnahme einer mittels LPE hergestellten Graphenprobe. Das Kreuz markiert die Raman-Messposition. Im unteren Teil von (b) ist das korrespondierende Raman-Spektrum gezeigt. Der obere Teil zeigt zum Vergleich ein Raman-Spektrum von beschädigtem Graphen. Es ist aus Ref. 36 adaptiert.

wie Löcher oder Kanten auf, ist diese Phonon-Mode still. Eine hohe Konzentration an Kanten und somit Defekten führt dagegen zu einer intensiven D Mode. Sie ist damit ein direkter Indikator für die strukturelle Qualität von Graphen. Für die D' Phonon-Mode ist ebenfalls ein Streuprozess zweiter Ordnung verantwortlich. Dieser involviert ein iLO Phonon und einen Defekt. Der D+G Phonon-Mode liegt ein kombinierter Streuprozess zu Grunde. Dieser besteht aus den Einzelprozessen welche die D und G Phononen-Moden begründen. Sie tritt daher bei der Summe der Frequenzen beider Phononen-Moden auf. Auch im Falle dieser Phonon-Mode muss ein Defekt involviert sein. Somit sind die D, D' und D+G Phononen-Moden alle an das Vorhandensein von Defekten gekoppelt.⁴³

Im oberen Bereich der Abb. 2.3(b) ist zum Vergleich ein aus Ref. 36 adaptiertes Raman-Spektrum dargestellt. Es zeigt das Spektrum von beschädigtem, defektreichem Graphen. Eine derartige Graphenschicht weist entweder eine hohe Anzahl an Löchern⁴⁴ auf oder besteht gänzlich aus kleinsten Graphenfragmenten.⁴⁵ Leider wurden die Frequenzen der einzelnen Phonon-Moden in Ref. 36 nicht angegeben. Das Spektrum ist jedoch nahezu identisch mit dem Spektrum dieser Arbeit. Jorio *et al.*⁴⁶ haben ein Teilspektrum von defektreichem, einlagigem Graphen veröffentlicht. Dieses Teilspektrum ist mit dem entsprechenden Abschnitt des Spektrums dieser Arbeit ebenfalls nahezu identisch. Die Frequenzen der Phononen-Moden sind mit $\nu_D = 1345$, $\nu_G = 1585$ bzw. $\nu_{D'} = 1626 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Sie stimmen mit Frequenzen der Phononen-Moden im hier gezeigten Spektrums hervorragend überein. Im unteren Raman-Spektrum der Abb. 2.3(b) ist die D Phonon-Mode die intensivste Mode. Ohne Zweifel weist die untersuchte Graphenschicht eine hohe Kantenkonzentration auf. Es liegen somit nur kleinste Graphenfragmente vor.

Die an dieser Schicht durchgeführten Raman-Experimente weisen auf eine geringe strukturelle Qualität des Graphens hin. Eine hohe Transparenz, ein hinreichend kleiner Schichtwiderstand und eine hohe Ladungsträgermobilität, alles Grundanfor-

derungen für eine als Kontakt in großflächigen Bauelementen verwendete Graphenschicht, sind daher nicht zu erwarten.⁴² Die LPE von Graphen aus Graphit ist zur Herstellung großflächiger Graphenschichten mit hervorragenden optoelektronischen Eigenschaften ungeeignet.

2.1.3 Chemische Gasphasenabscheidung und Transfer

Beim Wachstum von Graphen auf Metall ist die Größe des hergestellten Graphens nur durch die Größe des Metallsubstrates bestimmt. Eine solche Methode hat daher das Potenzial, das Wachstum von *großflächigen* Graphenschichten zu ermöglichen.^{24,47} Es ist nicht möglich, Graphen direkt auf Si zu wachsen. Zur Verwendung von Graphen als Kontakt in Si-basierten Bauelementen, ist daher ein geeigneter Transferprozess unabdingbar.⁴⁸

Ultradünne Graphitfilme, manchmal sogar einzelne Graphitlagen, können seit langem schon auf verschiedenen Metallsubstraten, wie zum Beispiel Ru, Rh und Ni, gewachsen werden.^{3,17,18} Noch länger bekannt ist der dabei zu Grunde liegende Mechanismus, die Segregation beim Abkühlen des Metalls.¹⁹ Die hohe Löslichkeit von Kohlenstoff in Ni führt bei Verwendung dieses Metalls allerdings zum Wachstum mehrlagiger Graphit- oder Graphenschichten.^{20,21} Die Verwendung von Ni zur kontrollierten Herstellung von Graphen mit einem hohen Anteil an einlagigen Schichten ist möglich, jedoch mit einem hohen Prozessaufwand verbunden. Die Schichtzahl lässt sich beispielsweise durch die Verwendung von dünnen Ni-Schichten reduzieren und kontrollieren.^{49,50}

Die chemische Gasphasenabscheidung von Graphen auf Cu, unter Verwendung verschiedener Ausgangsgase, führt dagegen in einem breiten Parameterraum zu Graphen mit einem hohen Anteil (>95%) an einlagigen Schichten.²⁴ Die sehr geringe Löslichkeit von Kohlenstoff in Cu ist dafür verantwortlich.²² Diese geringe Löslichkeit führt zu einem vollkommen anderen Wachstumsmechanismus. Graphen segregiert nicht an der Oberfläche des Metalls, sondern wächst darauf auf. Der dabei zu Grunde liegende Mechanismus ist katalytischer Natur. Der Wachstumsprozess ist daher selbstlimitierend.²³ Ist die Cu-Oberfläche erst einmal mit Graphen bedeckt, steht das Cu nicht mehr zur Spaltung des Ausgangsgases zur Verfügung. Es wächst keine weitere Schicht Kohlenstoff auf. Beim Abkühlen können auf Grund der genannten geringen Löslichkeit von Kohlenstoff in Cu auch keine weiteren Graphenschichten durch Segregation hinzukommen. Dieses Verhalten ist auch von Ir bekannt.⁵¹

Trotz ihrer jungen Geschichte,²³ wurde bereits die erfolgreiche Verwendung vieler verschiedener Ausgangsstoffe bei der CVD von Graphen auf Cu demonstriert. Am gebräuchlichsten sind gasförmige Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan oder Propan.^{52,53} Es wurden jedoch auch Flüssigkeiten wie Ethanol⁵⁴ oder feste Kohlenstoffquellen zur Herstellung von Graphen auf Cu herangezogen.^{55,56} Aus praktischen und prozesstechnischen Gründen fiel die Entscheidung jedoch auf Methan zur Syn-

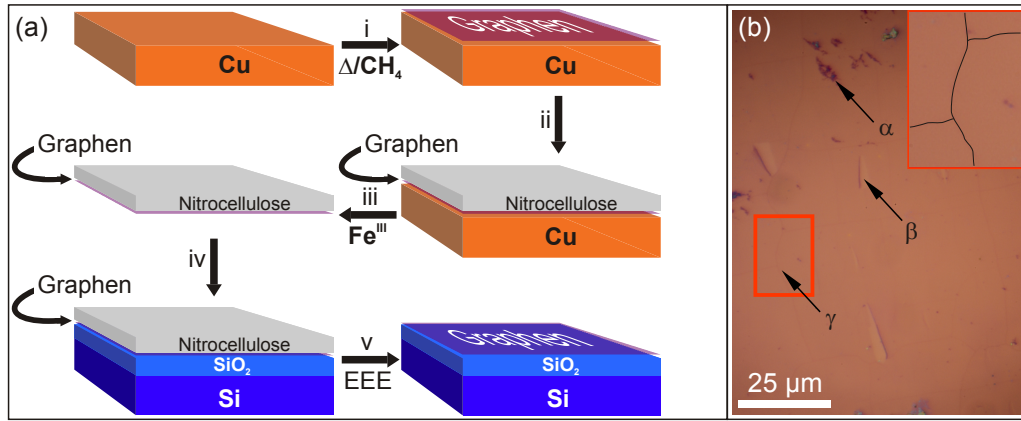


Abb. 2.4: (a) Schematische Darstellung des Wachstums- (i) und Transferprozesses (ii)-(v) von großflächigem Graphen. In (b) ist eine Mikroskopaufnahme von transferiertem Graphen auf $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ gezeigt. Die mit α , β und γ gekennzeichneten Pfeile markieren Lackrückstände, Löcher und Falten. Das Inset zeigt den rot markierten Ausschnitt. Die Falten sind zur Verdeutlichung nachgezeichnet.

these von Graphen auf Cu. Durch die Abwesenheit von mehratomigen Kohlenstofffragmenten im Methan, wird ein homogenes Wachstum mit einem großen Anteil an einlagigen Graphenschichten garantiert.⁵³

In Abb. 2.4(a) sind der CVD-Wachstumsprozess (i) von Graphen auf Cu und der angeschlossene Transferprozess (ii)-(v) schematisch dargestellt. Abb. 2.4(b) zeigt Graphen, welches mit Hilfe eines solchen Prozesses gewachsen und auf einen mit 300 nm SiO_2 beschichteten Si-Kristall transferiert wurde. Die detaillierten Probenpräparationsschritte, Wachstumsparameter und Transfervorgehensweisen sind in Abschnitt 1.1 beschrieben. Wie in Abb. 2.4(a) gezeigt, wird eine gereinigte, 25 μm dicke, polykristalline Cu-Folie im ersten Schritt (i) im Rohofen bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ in einer CH_4/H_2 -Atmosphäre mit Graphen beschichtet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wird im zweiten Schritt (ii) ein transparenter, auf Nitrocellulose (NC) basierender Lack, der sog. *Support* darauf aufgebracht. Danach kann im dritten Schritt (iii) die Kupferfolie in wässriger FeCl_3 -Lösung aufgelöst werden. Dabei findet die Redox-Reaktion



statt. Diese Reaktion wird in der Industrie vielfach eingesetzt um Kupfer-beschichtete Leiterplatten zu ätzen. Die Support/Graphen-Doppelschicht schwimmt nach dem Auflösen des Cu frei auf der Lösung und kann mit einem beliebigen Substrat abgefischt werden (iv). Es kommt ein mit 300 nm dickem SiO_2 beschichteter Si-Kristall zum Einsatz. Dieses Substrat wird verwendet um das CVD-Graphen, nach dem Auflösen des Nitrocelluloselacks mittels Essigsäureethylester (EEE) im fünften und letzten Schritt (v), sichtbar zu machen (vgl. Abschnitt 3.1.1).

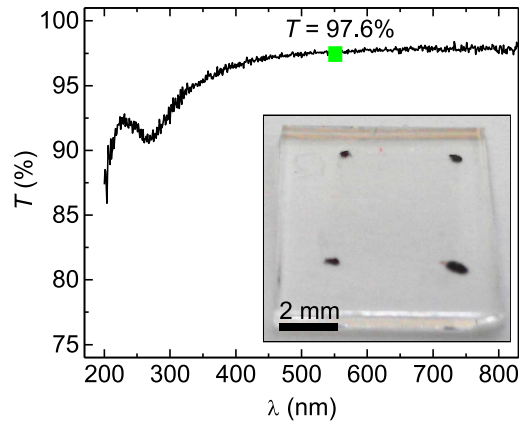


Abb. 2.5: Transmissionsspektrum von Graphen (hintergrundkorrigiert). Das grüne Quadrat markiert den Wert der Transmission bei 550 nm. Das Inset zeigt die Probe. Die schwarzen Punkte darin markieren zur Verdeutlichung die Ecken der Graphenschicht.

Der erstmals zum Graphentransfer verwendete Nitrocelluloselack ist dem Polymethylmethacrylat (PMMA) überlegen, welches üblicherweise als Support dient.^{48,57} Die Verwendung von Nitrocelluloselack führt zu defektärmeren Schichten und folglich zu einer höheren optoelektronischen Qualität der transferierten Graphenschichten.⁵⁸ Des Weiteren ist die Entfernung dieses Lacks, im Gegensatz zum PMMA,⁵⁹ äußerst rückstandsfrei. Abb. 2.4(b) belegt dies. Sie zeigt einen repräsentativen Ausschnitt einer $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen, transferierten Graphenschicht. Diese weist nur sehr wenige Lackrückstände (α) und andere makroskopische Defekte wie Löcher (β) oder Falten (γ) auf. Letztere sind beispielhaft im Inset der Abb. 2.4(b) vergrößert dargestellt und zur Verdeutlichung nachgezeichnet.

Eine weitere sehr einfache Methode zur optischen Charakterisierung von großflächigem Graphen ist die Messung seiner Transmission. Damit lässt sich zum Beispiel die Lagenzahl ermitteln, denn die Absorption von Graphen beträgt $A_1 \approx 2.3\%$ bei einer, sowie $A_n \approx nA_1$ bei Vorhandensein von n -Lagen Graphen. Der Wert von A_1 lässt sich direkt auf die Wechselwirkung der Elektronen im Graphen mit Licht und somit auf die Feinstrukturkonstante α zurückführen.¹⁶ Die Transmissionsspektroskopie stellt eine einfache Methode dar, um die Transmission T zu messen. Diese sollte von großflächigem und einlagigem Graphen unter Vernachlässigung seiner ohnehin geringen Reflexion 97.7% betragen. Zur Messung dieses Wertes wurde eine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Graphenschicht auf ein Quarzsubstrat übertragen. Die Verwendung von einfachem Glas ist auf Grund seiner Absorption im UV-Bereich nicht möglich. Zur nachträglichen Hintergrundkorrektur wurde zuerst das reine Quarzsubstrat gemessen. Anschließend wurde ein Transmissionsspektrum von Graphen auf Quarz aufgenommen. Die Transmission T wird üblicherweise für eine Wellenlänge von 550 nm angegeben, da das menschliche Auge dort die höchste spektrale Empfindlichkeit aufweist. In Abb. 2.5 ist das hintergrundkorrigierte Transmissionsspektrum von Graphen darge-

stellt. Es zeigt für Graphen eine Transmission von $T(550\text{ nm}) = 97.6\%$. Dieser Wert stimmt mit den ebenfalls experimentell bestimmten, bereits veröffentlichten Werten überein.^{55,56} Das zeigt, dass es sich bei der untersuchten Graphenschicht um einlagiges Graphen handelt. Eine etwaige Absorptionserhöhung durch Lackrückstände wird gerade durch die von Löchern verursachte Absorptionserniedrigung kompensiert (vgl. Abb. 2.4(b)). Dieses Ergebnis geht einher mit dem bei der CVD von Graphen auf Cu erwartbar hohen Anteil einlagigen Graphens.²⁴ Bei einer Energie von $> 4\text{ eV}$ sind im Graphen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge am M-Punkt der Brillouin-Zone möglich.⁶⁰ Das ausgeprägte Minimum im Transmissionsspektrum (Abb. 2.5) bei 269 nm (4.6 eV) wird daher $\pi \rightarrow \pi^*$ Interbandübergängen im Graphen zugeordnet.

Der Übergang $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$ stellt einen verwandten Übergang dar. Dieser kann zur Bestimmung der Ausrichtung und Ordnung von Graphen herangezogen werden. Hochgeordnetes Graphen liegt parallel auf einer flachen Oberfläche. Seine p_z -Orbitale stehen in dieser Konfiguration senkrecht auf der glatten Oberfläche. Durch die Einstrahlung von linear polarisiertem Licht ausreichender Energie, dessen elektrischer Feldvektor \vec{E} senkrecht zu den p_z -Orbitalen steht, wird der Übergang $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$ begünstigt. Eine Einstrahlung von Röntgenlicht senkrecht zur Ausrichtung der p_z -Orbitale verringert die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs. Die beschriebene Abhängigkeit des Übergangs vom Einstrahlwinkel wird mit Hilfe von winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie zugänglich.

In Abb. 2.6 sind winkelaufgelöste NEXAFS-Spektren der C K -Kante von Graphen auf Cu für Einstrahlwinkel von $\theta = 90^\circ$, 55° und 30° gezeigt. Sie sind zur Verdeutlichung jeweils um den gleichen Betrag entlang der Ordinate verschoben. Die Spektren stellen die normierte, partielle Elektronenausbeute (PEY) dar. Das Inset zeigt die Probengeometrie schematisch. Das erste Spektrum wurde mit einem Winkel von $\theta = 30^\circ$ aufgenommen. Es weist Signale bei Energien von $E_{\text{Photon}} = 284.5$, 287.5 und $> 290.0\text{ eV}$ auf. Das erste Signal wird dem $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$ Übergang zugeordnet.⁶¹ Das zweite deutet auf Kohlenstoff-Sauerstoff-Spezies hin.^{62,63} Der letzte Beitrag entstammt dem $\text{C}1s \rightarrow \sigma^*$ Übergang.⁶¹ Zwei weitere Spektren wurden bei Winkeln von $\theta = 55^\circ$ bzw. 30° aufgenommen. Sie weisen Signale bei den gleichen Energien auf. Vor allem die Intensität des π^* -Signals zeigt eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit. Die Intensität des $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$ Übergangs ist mit abnehmendem Einstrahlwinkel deutlich erhöht. Der Feldvektor des linear polarisierten Synchrotronlichtes \vec{E} steht senkrecht zu dessen Ausbreitungsrichtung. Bei $\theta = 30^\circ$ weicht \vec{E} lediglich um 30° von der Parallelen der senkrecht auf der Oberfläche stehenden p_z -Orbitale des Graphens ab. Der $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$ Übergang ist verstärkt. Umgekehrt wird dieser Übergang mit zunehmendem Winkel θ schwächer. Die Signalintensität sinkt und wird für $\theta = 90^\circ$ minimal. Wie bereits angedeutet, kann mit Hilfe dieses Zusammenhangs die Ordnung der p_z -Orbitale und somit des Graphens auf der Probenoberfläche quantifiziert werden. Dies wird im Abschnitt 3.1.4 beschrieben.

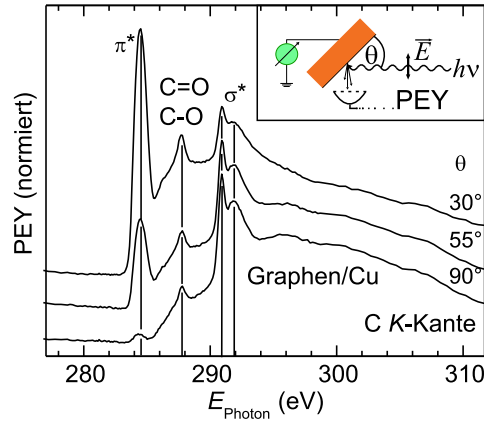


Abb. 2.6: NEXAFS-Spektren der C K-Kante von Graphen auf Cu für Röntgenstrahleneinfallswinkel $\theta = 30^\circ$, 55° und 90° . Die Spektren sind zur Verdeutlichung jeweils um den gleichen Betrag entlang der Ordinate verschoben. Das Inset zeigt ein Schema der Probengeometrie. Bei $\theta = 90^\circ$ ist der Feldvektor des linear polarisierten Lichts \vec{E} parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet. Das Spektrum stellt die partielle Elektronenausbeute (PEY) dar. Es wurde unter Einsatz eines Bremsfeldes mit einer Bremsspannung von -150 V aufgenommen.

Die chemische Reinheit des synthetisierten Graphens ist von zentraler Bedeutung. Defekte wie kovalent gebundene Sauerstoffrestatome wie sie beispielsweise in reduziertem Graphenoxid vorhanden sind, mindern durch die Unterbrechung des π -Systems die elektronische Qualität des Graphens.⁶⁴ Wie oben gezeigt, liefern die NEXAFS-Experimente erste Hinweise auf derartige Spezies. Ihre chemische Natur soll mit Hilfe von XPS-Spektroskopie weiter ergründet werden. Derartige Messungen wurden an der gleichen Probe durchgeführt, ohne das UHV zu brechen.

Abb. 2.7 zeigt XPS-Spektren von Graphen auf Cu (a-d). Die Tabelle 2.1 fasst die Bindungsenergien der in den Teilabbildungen (a-d) auftretenden Signale zusammen und ordnet sie den entsprechenden Spezies zu. In Abb. 2.7(a) ist das Übersichtsspektrum der Probe gezeigt. Die zur Aufnahme verwendete Anregungsenergie betrug 700 eV. Das Spektrum weist fünf scharfe Signale bei Bindungsenergien von 4, 76, 123, 286, bzw. 534 eV und ein breites Signal bei 440 eV auf. Erstere korrespondieren mit den Emissionslinien der Cu 3*d*-, Cu 3*p*-, Cu 3*s*-, C 1*s*- bzw. O 1*s*-Orbitale, während letzteres das Auger-Signal C KLL darstellt.⁶⁵ Die Abkürzung KLL steht dabei für den Auger-Prozess, bei dem ein aus der K-Schale herausgeschlagenes Elektron durch ein Elektron der L-Schale ersetzt wird und ein weiteres Elektron die L-Schale verlässt. Die Abb. 2.7(b-d) zeigen die Emissionslinien der Cu 3*p*-, C 1*s*- und O 1*s*-Orbitale. Die zur Aufnahme verwendeten Anregungsenergien betrugen 650, 385 und 650 eV. Die Spektren wurden um ihren Shirley-Untergrund korrigiert und mit Hilfe von Voigt- bzw. Doniach Sunjic-Funktionen entfaltet. Die kombinierten Summenspektren sind jeweils rot, die Einzelkomponenten schwarz dargestellt. Abb. 2.7(b) zeigt das XPS-Spektrum der Cu 3*p*-Region. Es setzt sich aus zwei Komponenten mit Bindungsenergien von 75.0 bzw. 77.5 eV zusammen. Beide

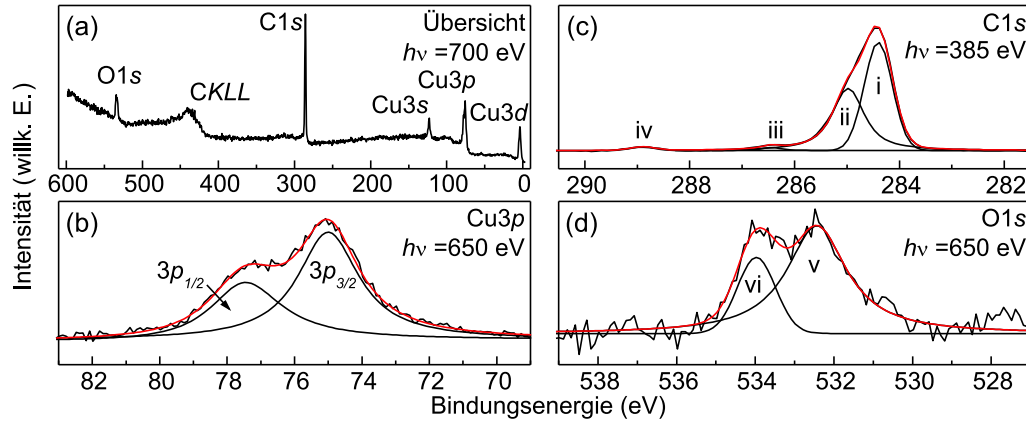


Abb. 2.7: XPS-Spektren von Graphen auf Cu, aufgenommen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung. (a) zeigt das Übersichtsspektrum. Die Anregungsenergie betrug 700 eV. (b-d) zeigen die XPS-Spektren der Cu 3p, C 1s bzw. O 1s-Regionen. Die Anregungsenergien betrugen 650, 385 bzw. 650 eV. Die einzelnen Komponenten der entfalteten Spektren sind mit (i)-(viii) gekennzeichnet. Das kombinierte Spektrum ist jeweils rot dargestellt.

können Cu 3p_{3/2} bzw. Cu 3p_{1/2} und somit elementarem Cu zugeordnet werden.⁶⁶ Das C 1s XPS-Spektrum ist in Abb. 2.7(c) dargestellt. Das dekonvolutierte Spektrum besteht aus Komponenten bei Bindungsenergien von 284.4 (i), 285.0 (ii), 286.5 (iii) bzw. 288.9 eV (iv). Diese korrespondieren mit C=C, CH₃/CH₂/C-OH/C-O-C, C=O, bzw. O=C-OH.^{26,67-70} Abb. 2.7(d) zeigt das entfaltete XPS-Spektrum der O 1s Region. Es setzt sich ebenfalls aus zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 532.5 (v) bzw. 534.0 eV (vi) zusammen. Diese korrespondieren mit C-OH/C-O-C und H₂O.^{68,71}

Diese Ergebnisse zeigen, dass während der CVD von Graphen auf Cu, Sauerstoff in das Graphengitter eingebaut wird. Dies könnte in Form von Alkohol-, Aldehyd-, Carbonyl-, Epoxid-, Ether- und Carboxylgruppen geschehen sein. Die Proben wurden zwar vom CVD-Ofen zur UHV-Anlage der Beamline an Luft transportiert, doch stellt Luft keine sinnvolle Sauerstoffquelle für den Einbau von Sauerstoff ins Graphengitter dar. Luftsauerstoff ist erst nach dem Einwirken hoher Konzentrationen bei erhöhten Temperaturen auf graphitartigen Oberflächen mit Hilfe von XPS nachweisbar.⁷² Das nachgewiesene Wasser hingegen kann nur vom Transport der Proben an Luft stammen. Auch die Cu-Oberfläche sollte durch Sauerstoff, welcher beim CVD-Prozess vermeintlich anwesend ist, oxidiert werden. Mit Hilfe des schwachen Signals der O 1s-Region lässt sich diese Annahme nicht bestätigen. Auch mit Hilfe des Cu 3p-Orbitals ist dies nicht möglich. Die Spin-Bahn-Aufspaltung dieses Orbitals in Cu 3p_{3/2} bzw. Cu 3p_{1/2} ist zu gering. Das Spektrum besteht aus konvolutierten Beiträgen beider (vgl. Abb. 2.7(b)). Es ist somit nicht möglich, etwaige Beiträge bestimmter Sauerstoffspezies zu erkennen. Da jedoch die Spin-Bahn-Aufspaltung mit sinkendem Bahndrehimpuls zunimmt, weist das Cu 2p-Orbital eine größere Aufspaltung auf, als das Cu 3p-Orbital. Cu 2p_{3/2} bzw. Cu 2p_{1/2} sind daher

Tabelle 2.1: Bindungsenergien E_{Bdg} der in Abb. 2.7(a-d) dargestellten XPS-Spektren und deren Zuordnungen. Die Anregungsenergien betragen für die Übersicht, Cu 3*p*, C 1*s* bzw. O 1*s*-Region 700, 650, 385 bzw. 650 eV.

Region	E_{Bdg} (eV)	Zuordnung	Signal	Ref.
Übersicht	4	Cu 3 <i>d</i>	-	-
	76	Cu 3 <i>p</i>	-	-
	123	Cu 3 <i>s</i>	-	-
	286	C 1 <i>s</i>	-	-
	440 ^a	C <i>KLL</i>	-	65
	534	O 1 <i>s</i>	-	-
Cu 3 <i>p</i>	75.0	Cu 3 <i>p</i> _{3/2}	-	66
	77.5	Cu 3 <i>p</i> _{1/2}	-	
C 1 <i>s</i>	284.4	C=C	(i)	26,67–70
	285.0	CH ₃ /CH ₂ /C–OH/C–O–C	(ii)	
	286.5	C=O	(iii)	
	288.9	O=C–OH	(iv)	
O 1 <i>s</i>	532.5	C–OH/C–O–C	(v)	68
	534.0	H ₂ O	(vi)	71

$$^a E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bdg}} \approx 260 \text{ eV}.$$

deutlich voneinander getrennt. Dies erlaubt ihre einfache Entfaltung und einen unproblematischen Nachweis etwaig vorhandener Cu-Spezies, wie zum Beispiel CuO. Mit Bindungsenergien von 933 bzw. 953 eV sind sie aber an der HE-SGM Beamline von BESSY II nicht zugänglich.⁷³

Zum Nachweis etwaig vorhandenen CuO wurden XPS-Experimente mit einer höheren Anregungsenergie an frisch mit Graphen beschichtetem Cu durchgeführt. Dafür wurde ein Labor-XPS-Aufbau verwendet. Zur Anregung wurde eine Laborröntgenquelle mit monochromatisierter Al K_{α} -Strahlung mit einer Energie von 1486.74 eV verwendet. Die Probe wurde nach dem Wachstum an Luft transportiert und in die UHV-Anlage eingeschleust. Anschließend wurde sie bei 120 °C über Nacht geheizt. Abb. 2.7(a-d) zeigt die gemessenen XPS-Spektren von Graphen auf Cu. Die Tabelle 2.1 fasst die Bindungsenergien der in den Teilabbildung (a-d) auftretenden Signale zusammen und ordnet sie den entsprechenden Spezies zu. Abb. 2.7(a) stellt das Übersichtsspektrum dar. Es weist scharfe Signale mit Bindungsenergien von 3.6, 75.4, 122.6, 284.5, 530.1, 932.7 und 952.6 eV und eine Signalfamilie zwischen 549 und 721 eV auf. Diese korrespondieren mit den Emissionslinien der Cu 3*d*-, Cu 3*p*-, Cu 3*s*-, C 1*s*-, O 1*s*-, Cu 2*p*_{3/2}- bzw. Cu 2*p*_{1/2}-Orbitale. Die Signalfamilie stellt Cu *LMM*-Auger-Signale dar.⁷³ Die Abkürzung *LMM* steht in diesem Fall für den Auger-Prozess, bei dem ein aus der *L*-Schale des Cu herausgeschlagenes Elektron durch ein Elektron der *M*-Schale ersetzt wird und ein weiteres Elektron die *M*-Schale verlässt. Die Probenoberfläche ist äußerst rein. Die Cu-Signale stammen von der Cu-Folie und das C-Signal stammt vom Graphen. Zusätzlich zu diesen

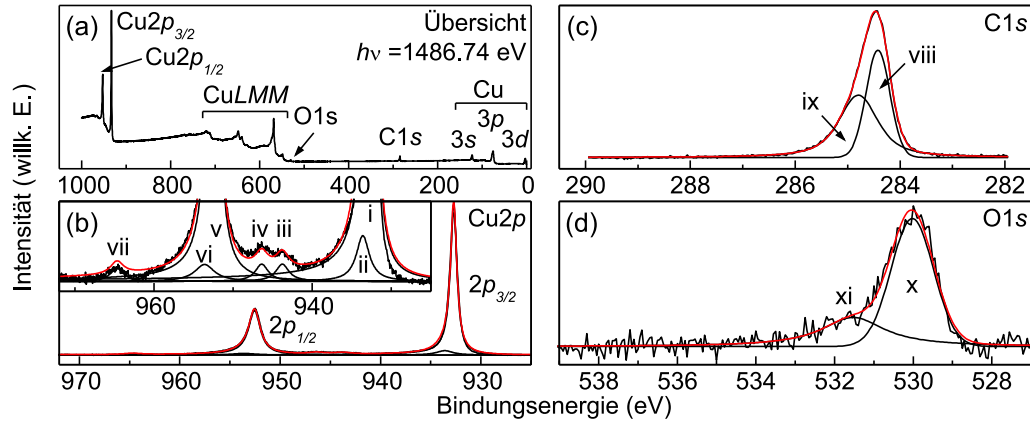


Abb. 2.8: XPS-Spektren von Graphen auf Cu aufgenommen mit Hilfe einer Labor-Röntgenquelle ($Al K_{\alpha}$). Übersichtsspektrum der Probe (a). XPS-Spektren der Cu 2p- (b), C 1s- (c) bzw. O 1s-Region (d). Die einzelnen Komponenten der entfaltenen Spektren sind mit i-xi bezeichnet. Das kombinierte Spektrum ist jeweils rot dargestellt.

erwarteten Signalen, ist ein O-Signal vorhanden. Bereits im Übersichtsspektrum ist die beschriebene Spin-Bahn-Aufspaltung des Cu 2p-Signals erkennbar. Vom betreffenden Energiebereich und von den Energiebereichen, in denen das C 1s- bzw. das O 1s-Signal auftritt, wurden hochaufgelöste XPS-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abb. 2.8(b-d) gezeigt. Die Spektren wurden um ihren Shirley-Untergrund korrigiert und mit Hilfe von Voigt- bzw. Doniach Sunjic-Funktionen entfaltet. Die Summenspektren sind jeweils rot, die einzelnen Komponenten jeweils schwarz dargestellt. Abb. 2.8(b) zeigt das Spektrum der Cu 2p-Region. Das Inset stellt jene Komponenten mit geringer Intensität vergrößert dar. Das vergrößerte, dekonvolutierte Spektrum offenbart, dass neben den beiden Hauptkomponenten fünf weitere Anteile vorhanden sind. Sämtliche Beiträge sind mit (i)-(vii) gekennzeichnet. Sie treten bei Bindungsenergien von 932.8(i), 933.7(ii), 943.8(iii), 946.4(iv), 952.6(v), 953.6(vi) bzw. 964.8 eV (vii) auf. Die Komponenten (i) und (v) werden elementarem Cu, die restlichen Beiträge CuO zugeordnet. Bei den Komponenten (iii), (iv) und (vii) handelt es sich um sog. *Shake-up* Linien. Sie stammen vom CuO. Diese entstehen, wenn das herausgeschlagene Photoelektron das Ion in einem angeregten Zustand zurück lässt. Die kinetische Energie des Photoelektrons ist um den Differenzenergiebetrag zwischen Grund- und angeregtem Zustand erniedrigt. Das heißt, die entsprechende Linie erscheint bei einer höheren Bindungsenergie als der Hauptpeak. Im Falle von Cu sind diese Shake-up Linien nützlich um unterschiedliche Cu-Spezies zu unterscheiden.⁷³ Durch die Aufnahme der Cu 2p-Region sind also in der Tat weitere Cu-Spezies auf der Graphen-bedeckten Cu-Oberfläche nachweisbar. In Abb. 2.8(c) ist das XPS-Spektrum der C 1s-Region gezeigt. Das Spektrum setzt sich lediglich aus den beiden Komponenten (viii) und (ix) mit Bindungsenergien von 284.4 und 284.8 eV zusammen. Diese korrespondieren mit

Tabelle 2.2: Bindungsenergien E_{Bdg} der in Abb. 2.8(a-d) dargestellten XPS-Spektren und deren Zuordnungen. Es wurde eine monochromatisierte Al K_{α} Röntgenquelle verwendet. Die Anregungsenergie betrug 1486.7 eV.

Region	E_{Bdg} (eV)	Zuordnung	Signal	Ref.
Übersicht	3.6	Cu 3d	-	-
	75.4	Cu 3p	-	-
	122.6	Cu 3s	-	-
	284.5	C 1s	-	-
	530.1	O 1s	-	-
	549-721 ^a	Cu LMM	-	65,73
	932.7	Cu 2p _{3/2}	-	-
	952.6	Cu 2p _{1/2}	-	-
Cu 2p	932.8	Cu	(i)	73
	933.7	CuO	(ii)	
	943.8	CuO	(iii)	
	946.4	CuO	(iv)	
	952.6	Cu	(v)	
	953.6	CuO	(vi)	
	964.8	CuO	(vii)	
C 1s	284.4	C=C	(viii)	26,67-70
	284.8	CH ₃ /CH ₂ /C-OH/C-O-C	(ix)	
O 1s	530.0	CuO	(x)	74
	531.6	C-OH/C-O-C	(xi)	68

$$^a E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bdg}} \approx 766\text{-}938 \text{ eV.}$$

C=C bzw. CH₃/CH₂/C-OH/C-O-C.^{26,67-70} Das Spektrum der O 1s-Region ist in Abb. 2.8(d) dargestellt. Es setzt sich aus den beiden Komponenten (x) und (xi) zusammen. Ihre Bindungsenergien betragen 530.0 bzw. 531.6 eV. Diese korrespondieren mit CuO bzw. C-OH/C-O-C.^{68,74}

Die hier gefundenen Ergebnisse unterscheiden sich von den Resultaten der am Synchrotron durchgeführten XPS-Experimente. Das XPS-Spektrum der C 1s-Region weist keine Signale von hoch oxidierten C-Spezies auf. Demnach war beim CVD-Prozess weniger Sauerstoff anwesend. Das erhaltene Graphen ist somit von höherer Qualität. Weiterhin beweist das XPS-Spektrum der Cu 2p-Region zweifelsfrei die Anwesenheit von CuO. Ebenso ist kein Wasser an der Oberfläche nachweisbar. Die beiden letztgenannten Sachverhalte werden dem Ausheizen der Probe im Vorfeld der Messungen zugeschrieben. Das Cu wird durch Atmosphärenwasser bzw. -sauerstoff oxidiert. Der zu Grunde liegende Mechanismus wird im Abschnitt 3.1.4 diskutiert.

Fazit:

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass sowohl kleine, natürliche Grapheneinkristalle zur Verwendung als Referenzmaterial erfolgreich isoliert, als auch großflächige Graphenschichten erfolgreich hergestellt wurden. Weiterhin wurde die Entwicklung

eines Transferprozesses dargelegt, der die Übertragung großflächiger Graphenschichten auf beliebige Substrate ermöglicht. Es wurden die Nachweise erbracht, dass diese Schichten eine Transmission von $T(550\text{ nm}) = 97.6\%$ aufweisen und einlagig sowie defektarm sind.

2.2 Verspannungen in großflächigem Graphen¹

In diesem Abschnitt werden Verspannungsauf- bzw. -abbau in großflächigem Graphen studiert. Biaxiale, kompressive Verspannung wird auf Grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und Cu während des Abkühlprozesses in Graphen induziert. Im Abschnitt 2.2.1 wird anhand von Raman-Spektren gezeigt, dass ein Teil dieser Verspannung im Rahmen des Transferprozesses relaxiert. Es wird weiterhin anhand von AFM-Untersuchungen im Abschnitt 2.2.2 dargelegt, dass ein weiterer Teil der Verspannung zu einer Restrukturierung der Cu-Oberfläche und zum Aufwerfen von Graphenfalten führt. Im Abschnitt 2.2.3 wird der Einfluss der Cu-Kristallorientierung auf die Substratrestrukturierung ergründet. Zuletzt werden im Abschnitt 2.2.4 Nukleationskeime der Graphenkörner identifiziert und charakterisiert.

2.2.1 Verspannungsrelaxation während des Transferprozesses

In Abb. 2.9 sind Raman-Spektren von Graphen auf verschiedenen Substraten gezeigt. Sie wurden bei Raumtemperatur und mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 514\text{ nm}$ aufgenommen. Abb. 2.9(i) zeigt ein Raman-Spektrum von Graphen auf Cu nach dem Wachstumsprozess und der Abkühlung auf Raumtemperatur. Trotz der Anwesenheit von Cu heben sich die G und 2D Phononen-Moden sehr gut vom Lumineszenzuntergrund des Kupfers ab.⁷⁶ Die genannten Phononen-Moden besitzen Raman-Verschiebungen von $\nu_G = 1584$ bzw. $\nu_{2D} = 2701\text{ cm}^{-1}$. Im Rahmen des Transferprozesses wird das Cu entfernt. Um die Graphenschicht zu schützen wird das darauf befindliche Graphen mit einer Nitrocelluloselackschicht bedeckt und das Cu anschließend in einer 3 M wässrigen FeCl_3 -Lösung aufgelöst. Anschließend wurde erneut ein Raman-Spektrum der Graphen/Nitrocellulose-Doppelschicht aufgenommen (Abb. 2.9(ii)). Das Entfernen der Cu-Folie verursacht eine Verschiebung der G und 2D Phononen-Moden zu Frequenzen von $\nu_G = 1590$ bzw. $\nu_{2D} = 2691\text{ cm}^{-1}$. Da das Raman-Spektrum des reinen Nitrocelluloselacks Signale in der Region der G Phonon-Mode aufweist, wurde es vom Spektrum der Graphen/Nitrocellulose-Doppelschicht subtrahiert. Daraus resultiert die Unsicherheit für ν_G von $\pm 2\text{ cm}^{-1}$. Der Transfer des Graphens auf einen SiO_2 -beschichteten Si-Kristall führt zu einer weiteren Frequenzabnahme. Die Frequenzen haben sich zu $\nu_G = 1583$ bzw. $\nu_{2D} = 2683\text{ cm}^{-1}$ verschoben (Abb. 2.9(iii)).

¹Teile der Ausführungen in diesem Kapitel werden erscheinen in Ref. 75

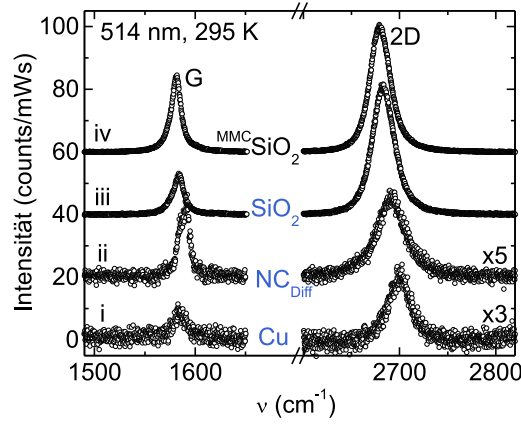


Abb. 2.9: Raman-Spektren von Graphen auf Cu nach der CVD (i), auf Nitrocellulose (ii) und auf SiO₂ (iii). (iv) stellt zum Vergleich ein Raman-Spektrum von natürlichem Graphen auf SiO₂ dar. Zur besseren Unterscheidung sind alle Spektren um den gleichen Betrag entlang der Ordinate verschoben. Zusätzlich sind die Spektren (i) und (ii) mit einem Faktor 3 und 5 skaliert.

Sowohl eine veränderte Verspannung, als auch eine veränderte Dotierung kann zur Frequenzveränderung von Phonon-Moden im Graphen führen. Es ist daher wichtig, Dotier- und Verspannungseinflüsse auf die Frequenz der Phononen-Moden zu trennen. Dazu dient beispielsweise die Dotier- bzw. Verspannungssensitivität der beiden G und 2D Phononen-Moden im Graphen. Die Frequenz der G Phonon-Mode wird stark, die Frequenz der 2D Phonon-Mode dagegen weniger stark durch Dotierung beeinflusst.⁷⁷ Dafür weist die 2D Phonon-Mode die höhere Verspannungssensitivität beider Phononen-Moden auf (vgl. Abschnitt 3.2.1).⁷⁸ Aus diesem Grund wird die 2D Phonon-Mode zu Untersuchung von Verspannungen im Graphen herangezogen. Eine Rotverschiebung von ν_{2D} in den Spektren der Abb. 2.9 ist ein deutlicher Hinweis auf eine Verspannungsrelaxation im Graphen bedingt durch den Transfer von Cu auf SiO₂. Das Spektrum (iv) der Abb. 2.9 stellt das Raman-Spektrum von natürlichem, unverspanntem Graphen dar (MMC). Die Frequenzen der Phonon-Moden dieses Spektrums betragen $\nu_G = 1581$ bzw. $\nu_{2D} = 2680 \text{ cm}^{-1}$. Die Frequenz der 2D Phonon-Mode $\nu_{2D} = 2680 \text{ cm}^{-1}$ dient in dieser Arbeit als Referenz für Graphen im unverspannten Zustand. Diese Frequenz wird daher mit ν_{2D}^0 bezeichnet. Ein Vergleich von ν_{2D} von transferiertem Graphen (CVD), mit ν_{2D}^0 zeigt eine Differenz von $\Delta\nu_{2D} = 3 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Werten für das CVD-Graphen. Diese Differenz deutet auf eine Restverspannung im transferierten Graphen hin. Das Intensitätsverhältnis von G und 2D Phononen-Moden nach dem Transfer beträgt $I_{2D}/I_G = 3.1$. Dieser Wert stimmt mit dem für natürliches Graphen publizierten Wert überein.³⁵ Neben dem Ergebnis der Transmissionsmessung (vgl. Abb. 2.5) ist dies ein weiterer, deutlicher Hinweis auf die einlagige Natur des synthetisierten Graphens.

Raman-Messungen an verschiedenen Positionen auf der Probe ergeben jedoch, dass die Frequenz der 2D Phonon-Mode stark variiert. Zur sicheren Bestimmung

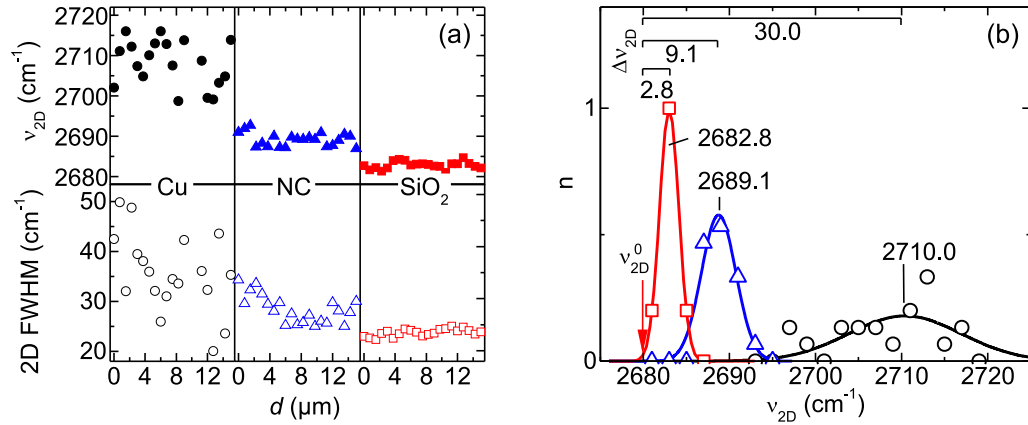


Abb. 2.10: Frequenz ν_{2D} und Halbwertsbreite FWHM der 2D Phonon-Mode von Graphen auf Cu, NC und SiO₂ als Funktion des Ortes der Messung auf der Probe in einer geraden Linie (a). In (b) sind die Häufigkeiten der jeweils in (a) dargestellten Frequenzen der 2D Phonon-Mode gezeigt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die angepassten Normalverteilungen. Die Punkte, Dreiecke und Vierecke stellen jeweils die Daten von Graphen auf Cu, NC und SiO₂ dar. Der Pfeil bei 2680.0 cm⁻¹ deutet auf die Frequenz der 2D Phonon-Mode von natürlichem, unverspanntem Graphen. $\Delta\nu_{2D}$ gibt die Frequenzdifferenzen zu diesem Wert an. Die Anregungswellenlänge, Temperatur, Spotgröße und Schrittweite betrugen 514 nm, 295 K, 1 μm sowie 0.75 μm.

der schrittweisen Rotverschiebung der 2D Phonon-Mode während des Transfers von auf Cu gewachsenem Graphen auf SiO₂, wurden mehrere Raman-Messungen entlang einer Linie, sog. *Linescans* durchgeführt. Über eine Strecke von 15 μm wurden zwanzig Raman-Spektren mit einem Abstand von 0.75 μm aufgenommen. Auf jedem der im Transferprozess involvierten Substrate wurde ein solcher Raman-Linescan durchgeführt. Abb. 2.10 stellt die Daten dieser Experimente dar. In Abb. 2.10(a) ist ν_{2D} in Abhängigkeit der Position auf dem Linescan für Graphen auf Cu, NC und SiO₂ aufgetragen. Die zu jeder einzelnen Messung korrespondierende Linienbreite (engl. *Full Width at Half Maximum*, FWHM) ist ebenfalls gezeigt. ν_{2D} variiert im Falle von Graphen auf Cu zwischen 2699 und 2716 cm⁻¹. Diese Variation geht einher mit einer Variation der Linienbreite zwischen 20 und 50 cm⁻¹. Im Falle von Graphen, welches auf Nitrocellulose oder SiO₂ aufgebracht ist, verschiebt sich ν_{2D} zu kleineren Frequenzen. Dieses Ergebnis stimmt mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen aus

Tabelle 2.3: Mittlere Frequenz $\bar{\nu}_{2D}$ und Standardabweichung σ_{2D} der 2D Phonon-Mode von Graphen auf unterschiedlichen Substraten. Zusätzlich ist die Differenz $\Delta\nu_{2D}$ zur Frequenz $\nu_{2D}^0 = 2680$ cm⁻¹ von unverspanntem Graphen aufgeführt.

	$\bar{\nu}_{2D}$ (cm ⁻¹)	σ_{2D} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{2D}$ (cm ⁻¹)
Graphen auf Cu	2710.0	5.9	30.0
Graphen auf NC	2689.1	1.7	9.1
Graphen auf SiO ₂	2682.8	0.9	2.8

Abb. 2.10 überein. Interessanterweise wird die Verteilung von Frequenz und Linienbreite der 2D Phonon-Mode während des Transferprozesses schmaler. Im Falle von Graphen auf SiO_2 variiert $\nu_{2\text{D}}$ nur noch um 3 cm^{-1} und die Linienbreite um 2.5 cm^{-1} . Diese Daten zeigen, dass das Aufnehmen von mehreren Raman-Spektren notwendig ist, um den Frequenzmittelwert von Phononen-Moden zu ermitteln. Hier wurde dazu eine Normalverteilung auf die Daten angepasst und der Mittelwert der Frequenzverteilung des jeweiligen Linescans $\bar{\nu}_{2\text{D}}$ ermittelt. Abb. 2.10(b) zeigt die Normalverteilungen von $\nu_{2\text{D}}$ aus Abb. 2.10(a). In Tab. 2.3 sind die mittlere Frequenz $\bar{\nu}_{2\text{D}}$ und die Standardabweichung $\sigma_{2\text{D}}$ dieser angepassten Daten dargestellt. Für Graphen auf Cu, Nitrocellulose und SiO_2 betragen die Mittelwerte $\bar{\nu}_{2\text{D}} = 2710.0, 2689.1$ und 2682.8 cm^{-1} . Obwohl $\nu_{2\text{D}}$ für Graphen auf Cu eine starke Streuung aufweist, zeigen diese Daten doch eindeutig, dass der Transfer von Graphen auf Nitrocellulose und schließlich auf SiO_2 zu einer Rotverschiebung dieser Phonon-Mode führt. Sie beträgt $\Delta\nu_{2\text{D}} = 27.2\text{ cm}^{-1}$. Weiterhin führt der Transfer zur Schärfung der Frequenzverteilung. Die beschriebene Rotverschiebung ist ein starker Hinweis auf die Relaxation von kompressiver, biaxialer Verspannung in großflächigem Graphen während des Transferprozesses. Wie bereits in Abb. 2.9 gezeigt, beträgt $\nu_{2\text{D}}^0$ von natürlichem, unverspanntem Graphen 2680.0 cm^{-1} . Diese Frequenz ist in Abb. 2.10(b) mit dem roten Pfeil gekennzeichnet. Die Abweichung von $\Delta\nu_{2\text{D}} = 2.8\text{ cm}^{-1}$ für das auf SiO_2 übertragene Graphen (Abb. 2.10(b)) bestärkt die bereits zuvor geäußerte Vermutung über die unvollständige Spannungsrelaxation des transferierten Graphens.

Während des Transferprozesses ist Graphen in Kontakt mit in Wasser solvatisierten Ionen. Um auszuschließen, dass ein Teil der beobachteten Rotverschiebung der 2D Phonon-Mode durch die Anwesenheit von Restionen der Ätzlösung ($\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Cu}^{+/2+}$ oder Cl^-) verursacht wird, wurden *in situ* Raman-Messungen durchgeführt.

Dazu wurde, wie im Rahmen des Standard-Transferprozesses, das auf Cu gewachsene Graphen mit Nitrocelluloselack geschützt. Anschließend wurde die Cu-Oberfläche in Kontakt mit einer 0.25 M wässrigen FeCl_3 -Lösung gebracht. Die Anregung mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 514\text{ nm}$, zur Aufnahme der Raman-Spektren, fand durch die transparente Nitrocelluloseschicht statt. In Abb. 2.11(a) ist dieses Experiment schematisch dargestellt. Der Nitrocellulose/Graphen/Cu-Schichtstapel schwimmt bei der Messung auf der Oberfläche der Fe^{III} -Lösung. Das Experiment ist beendet, wenn die unter dem Anregungslaser befindliche Cu-Folie vollständig aufgelöst ist. In Abb. 2.11(b) sind $\nu_{2\text{D}}$ und die Linienbreite der 2D Phonon-Mode gegen die Ätzzeit t aufgetragen. Zu Beginn des Experimentes zeigt $\nu_{2\text{D}}$ eine gute Übereinstimmung mit dem in Abb. 2.10(b) gezeigten Mittelwert für Graphen auf Cu. Das bloße Auftragen des Nitrocelluloselacks hat demnach nur einen geringen Einfluss auf $\nu_{2\text{D}}$. Nach einer Ätzzeit von 18 min ist die Cu-Folie vollständig entfernt und die FeCl_3 -Lösung in direktem Kontakt mit der Graphenschicht. Die Nitrocellulose/Graphen-Doppelschicht schwimmt dann frei auf der Ätzlösung. Das Entfernen des Cu verursacht eine erhebliche Frequenzverschiebung der 2D Phonon-

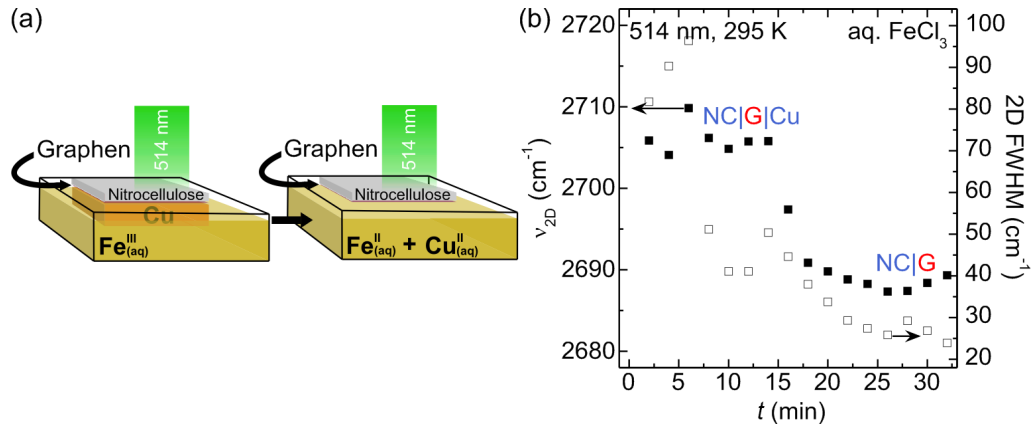


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des *in situ* Raman-Experimentes an einem Nitrocellulose/Graphen/Cu-Interface (NC/G/Cu) während des Ätzprozesses von Cu (a). In (b) ist die Frequenz der 2D Phonon-Mode von Graphen ν_{2D} (geschlossene Symbole) und deren Halbwertsbreite FWHM (offene Symbole) als Funktion der Ätzzeit t dargestellt. Die Anregungswellenlänge und die Temperatur betrugen 514 nm und 295 K.

Mode. ν_{2D} beträgt dann im Durchschnitt 2689 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt mit den Raman-Daten der *ex situ* Messungen überein (vgl. Abb. 2.10). Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass die während des Ätzens in Kontakt mit Graphen befindlichen, hohen Konzentrationen an $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Cu}^{+/2+}$ und Cl^- -Ionen nicht für die beobachtete Rotverschiebung von ν_{2D} verantwortlich sind. Das heißt, die beobachtete Frequenzabnahme von ν_{2D} wird durch Verspannung oder vielmehr durch Verspannungsrelaxation des Graphens verursacht. Neben ν_{2D} , nimmt auch die Linienbreite übereinstimmend mit den *ex situ* Raman-Experimenten ab.

2.2.2 Verspannungsinduzierte Restrukturierung der Kupferoberfläche

Der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und Cu ist verantwortlich für eine biaxiale, kompressive Verspannung von großflächigem Graphen auf der Cu-Oberfläche. In freistehendem Graphen führt Verspannung zum Aufwerfen von sinusförmigen Rillen.⁷⁹ Die Graphen-induzierte Restrukturierung der Cu-Oberfläche und die Rolle von Verspannung dabei ist weitgehend unerforscht. Die Ausbildung quasi-periodischer Nanorillenareale (engl. *Nano Ripple Array*, NRA) wurde kürzlich als Hauptmechanismus zum Verspannungsabbau bezeichnet.⁸⁰ Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, dass Graphenfalten für den Verspannungsabbau verantwortlich sind.^{23,24} In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass *beide* Mechanismen zum Verspannungsabbau beitragen. Durch Untersuchungen an Cu-Oberflächen, welche bei unterschiedlichen Temperaturen mit Graphen bedeckt wurden, wird der Anteil der Rillen bzw. Falten am Verspannungsabbau untersucht. Im Abschnitt 3.2.2 werden diese Anteile quantifiziert.

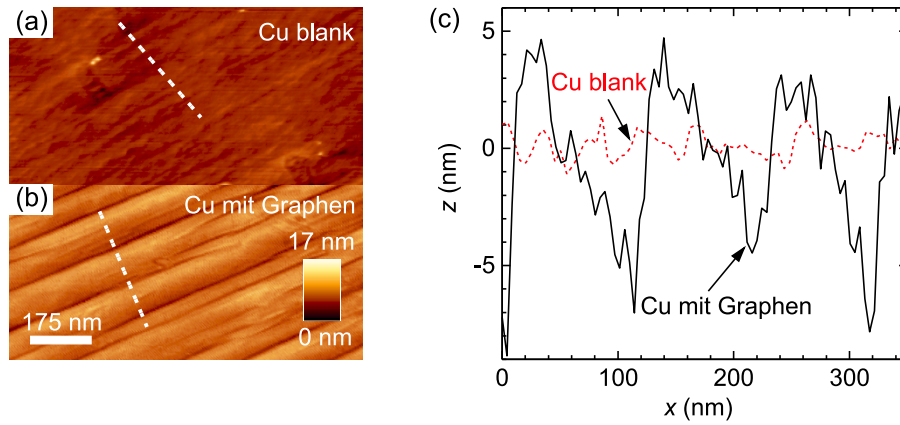


Abb. 2.12: AFM-Untersuchungen von Cu. (a) zeigt eine Cu-Oberfläche nach Durchführung sämtlicher Wachstumsschritte jedoch ohne CH_4 -Gasfluss. Es wurde *kein* Graphen abgeschieden. (b) zeigt eine Cu-Oberfläche nach dem Wachstum von Graphen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen an denen die in (c) gezeigten Linescans aufgenommen wurden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Kupfersubstrate, auf denen mit Hilfe von CVD Graphen gewachsen wurde, zeigen nach dem Wachstumsprozess eine ausgeprägte Rillenstruktur. Um den Einfluss von Graphen auf die Oberflächenrauheit zu untersuchen, wurden zwei gleiche Cu-Substrate präpariert und einem identischen Wachstumsprozess unterzogen. Bei einer Probe wurde jedoch *kein* CH_4 eingeleitet, so dass kein Graphen wachsen konnte. Anschließend wurde die Oberfläche beider Proben mit AFM untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die AFM-Aufnahmen in (a) und (b) zeigen eine jeweils $0.5 \mu\text{m}^2$ große AFM-Aufnahme der Cu-Oberfläche ohne bzw. mit Graphen. Die gestrichelten Linien markieren die Pfade der in Abb. 2.12(c) dargestellten Linescans. Die blanken Cu-Oberfläche ist nahezu atomar glatt. Die mit Graphen bedeckte Cu-Oberfläche hingegen weist eine ausgeprägte Rillenstruktur auf. Die gezeigten Ausschnitte sind jeweils repräsentativ für die gesamte Probenoberfläche. Die Rillenstruktur ist auf sämtlichen Kristallorientierungen der polykristallinen Cu-Folie vorhanden.

Die Rillenareale auf der Cu-Oberfläche entstehen durch den Abbau von Verspannung. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und Cu sind temperaturabhängig und unterscheiden sich im betreffenden Temperaturbereich von $\approx 20\text{-}1000^\circ\text{C}$. Die in Graphen induzierte Verspannung hängt daher von der Wachstumstemperatur ab. Zur Untersuchung des Einflusses der Wachstumstemperatur auf die Eigenschaften der Rillenareale, wurden daher Graphen-bedeckte Cu-Oberflächen bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen präpariert.

In Abb. 2.13(a-f) sind AFM-Aufnahmen von Graphen-bedeckten Cu-Oberflächen abgebildet. Graphen wurde auf diesen Oberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen von 1050 , 1000 , 950 , 900 , 850 bzw. 800°C gewachsen und die Proben anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Jede gestrichelte Linie repräsentiert

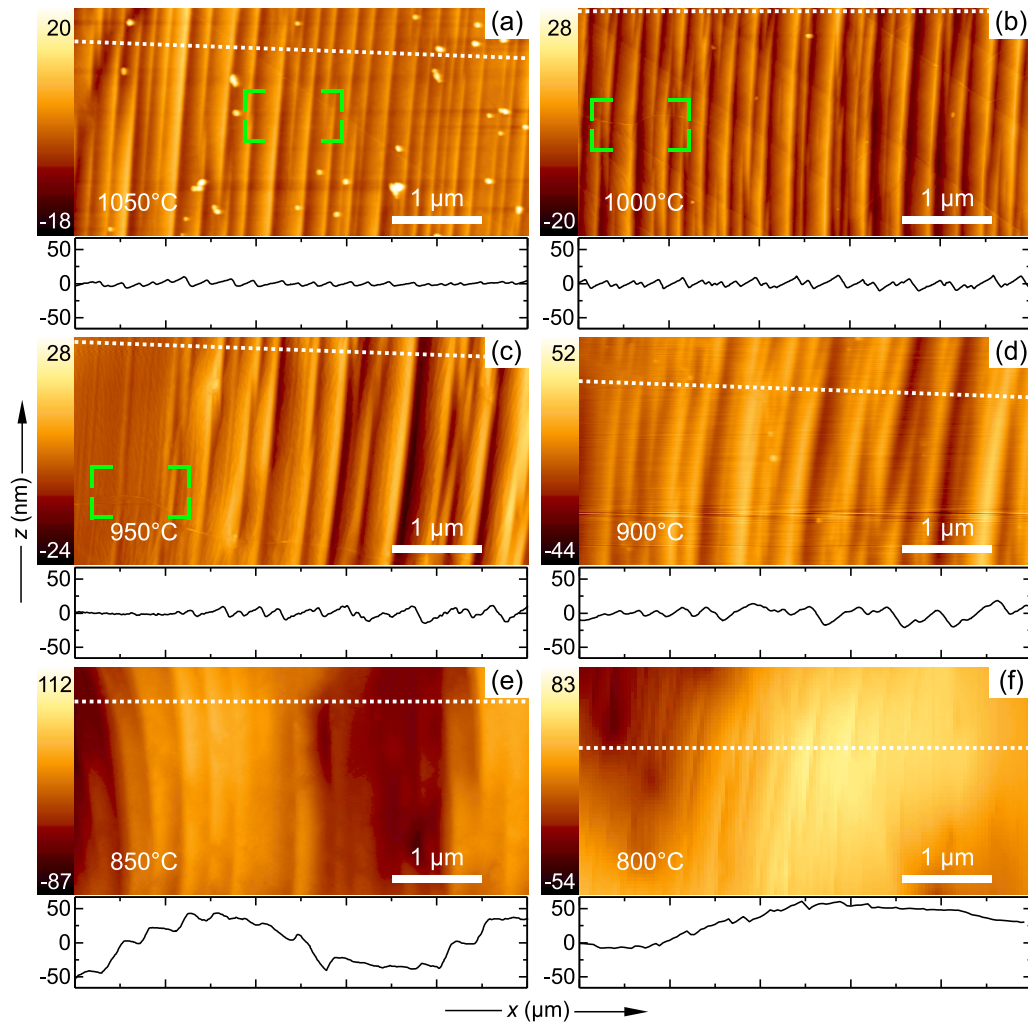


Abb. 2.13: AFM-Aufnahmen von Graphen-bedeckten Cu-Oberflächen, gewachsen bei Temperaturen von 1050 bis 800°C (a-f). Die gestrichelten Linien stellen Linescans senkrecht zur Verwerfungsfront der Rillen dar. Ihr Profil ist jeweils unter der zugehörigen AFM-Aufnahme gezeigt. Die Rechtecke markieren die in Abb. 2.14(a) detaillierter dargestellten Bereiche.

einen AFM-Linescan. Diese wurden zusätzlich zu jeder AFM-Aufnahme senkrecht zur Verwerfungsfront der Rillen aufgezeichnet und sind jeweils darunter dargestellt. Die Cu-Oberfläche weist für alle untersuchten Wachstumstemperaturen eine quasi-periodische Sägezahnstruktur auf. Demnach wird die Cu-Oberfläche durch das Wachstum von Graphen bei Temperaturen zwischen 850 und 1050°C restrukturiert. Interessanterweise zeichnet sich die Sägezahnstruktur durch einen flachen Anstieg des Zahnrückens und einen steilen Anstieg der Zahnbrust aus. Die Kristallausrichtung der dadurch abgebildeten Facettierung wird im nächsten Abschnitt 2.2.3 untersucht. Die Modulation der Cu-Oberfläche ist in allen Fällen ähnlich. Zwischen 900 und 850°C gibt es eine Sprungtemperatur, bei der eine zusätzliche Rillenstruktur während der Oberflächenrestrukturierung hinzukommt. Die Rillen dieser zusätzlichen Überstruktur sind höher und weisen einen größeren Abstand auf. Mit weiter

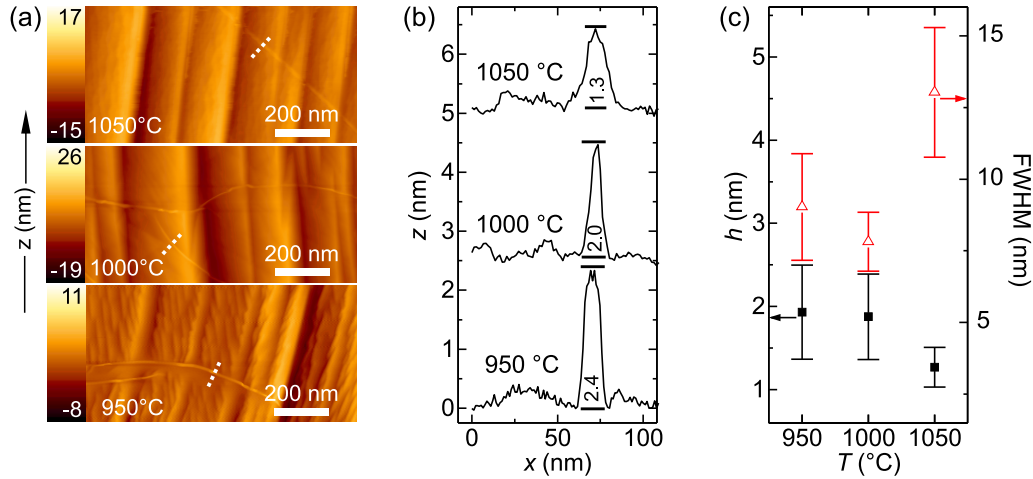


Abb. 2.14: AFM-Untersuchungen von Graphenfaltten auf Cu-Oberflächen nach dem Graphenwachstum bei 1050, 1000 und 950 °C (a). Es handelt sich dabei um Detail-Ausschnitte der in Abb. 2.13(a-c) markierten Bereiche. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen der AFM-Linescans. Die korrespondierenden Daten sind in (b) dargestellt. Für jede Wachstumstemperatur wurden jeweils zehn Faltten vermessen und mit einem Gauß-Profil angenähert. (c) zeigt die statistische Auswertung der so ermittelten Falttenparameter.

abnehmender Wachstumstemperatur ist dieser Effekt verstärkt. Der Vergleich der Oberflächenstruktur mit dem jeweiligen Höhenprofil deutet darauf hin, dass die Oberfläche hauptsächlich entlang einer Richtung aufgeworfen wird. Das heißt, dass die Rillen nur für den Abbau von Verspannung entlang einer Dimension verantwortlich sind. Die beim Abkühlen induzierte Verspannung ist jedoch biaxial. Das bedeutet, entlang der zweiten Dimension muss ein zweiter Mechanismus für den Abbau von Verspannung verantwortlich sein.

Neben der vorzugsorientierten Ausbildung von Cu-Nanorillen gibt es ein weiteres Phänomen, welches die Verspannungsrelaxation von Graphen während des Abkühlens verdeutlicht. Dabei handelt es sich um das Aufwerfen von Graphen selbst. Auch auf den hier untersuchten Proben verlaufen derartige Graphenfaltten über Korngrenzen hinweg. Dies ist ein Beweis dafür, dass Graphen kontinuierlich über Korngrenzen hinweg wächst²³ und weiterhin, dass die Faltten nicht ausschließlich an bestimmten kristallinen bzw. nicht-kristallinen Bereichen auf dem Cu verortet sind.⁸¹ Wie bereits erwähnt, sind Graphenfaltten neben den Rillen auf der Cu-Oberfläche der zweite Teilmechanismus des Verspannungsabbaus. Zur Quantifizierung der abgebauten Verspannung wurden daher auch sie mit Hilfe von AFM-Messungen untersucht.

Auf den in Abb. 2.13(a-c) gezeigten Oberflächenausschnitten sind neben den beschriebenen Rillen auch Graphenfaltten auffindbar. Die entsprechenden Bereiche sind durch grüne Rechtecke für Temperaturen von 1050, 1000 und 950 °C gekennzeichnet und in Abb. 2.14(a) vergrößert dargestellt. Dieser Hochtemperaturbereich wurde gewählt, da die Verspannung für hohe Wachstumstemperaturen maximal wird. Somit sollten Verspannungsrelaxationseffekte wie Graphenfaltten besonders ausgeprägt auf-

treten. Zur Bestimmung der Faltenparameter wurden AFM-Linescans parallel zur Faltennormalen durchgeführt. Diese sind jeweils durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet und in Abb. 2.14(b) für alle drei Temperaturen gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden sie um ihren Untergrund korrigiert und sind entlang der Ordinate versetzt dargestellt. Mit abnehmender Temperatur weisen die beispielhaft untersuchten Falten eine abnehmende Höhe auf. Weiterhin wurde eine statistische Auswertung der Faltenparameter durchgeführt. Dazu wurden die Falten in zehn zufällig ausgewählten AFM-Linescans jeweils durch ein Gauß-Profil angenähert. In Abb. 2.14(c) sind Mittelwerte und Standardabweichungen für die Höhen und die Halbwertsbreiten der untersuchten Falten gezeigt. Während die Höhe der Falten mit steigender Wachstumstemperatur abnimmt, zeigt der Wert der Halbwertsbreite keinen Trend. Mit $\approx 10\text{-}20\text{ nm}$ liegt die Halbwertsbreite jedoch im für Graphenfaltten erwarteten Bereich.⁸¹

Die Ausbildung von Cu-Nanorillen (NRA) und das Aufwerfen von Graphenfaltten sind zwei unterschiedliche Mechanismen zum Abbau der, durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verursachten, kompressiven, biaxialen Graphenverspannung. Der Zusammenhang beider Mechanismen wird in Abschnitt 3.2.2 diskutiert und die durch sie abgebaute Verspannung quantifiziert.

2.2.3 Einfluss der Cu-Kristallorientierung

Der Einfluss der Cu-Kristallorientierung auf die verspannungsinduzierte Restrukturierung der Cu-Oberfläche wurde bisher nicht erforscht. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurde die CVD während des Graphenwachstums bei 1000°C unterbrochen. Die auf diese Art und Weise erhaltene Cu-Oberfläche ist nur unvollständig mit Grapheneinkristallen bedeckt. Abb. 2.15 zeigt zwei Mikroskopaufnahmen desselben Bereiches einer solchen Oberfläche. Abb. 2.15(a) wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskops und Abb. 2.15(b) mit Hilfe eines REMs aufgenommen. Die Graphenkristalle weisen eine dendritische Form auf. Sie stellt neben Hexagonen eine zweite Graphenkornmorphologie dar.⁸² Das in Abb. 2.15(a) gezeigte Bild wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskops in Rückstreukonfiguration aufgenommen. Auf Grund einer breiten Verteilung der Oberflächenwinkel, erscheinen raue Oberflächen dunkel,^{83,84} da so weniger Licht durch das Objektiv zurück gestreut wird. Das Gegenteil gilt für glatte Oberflächen. Sie sind gerichtet, streuen so mehr Licht zurück und erscheinen heller. Wie im vorangegangenen Abschnitt 2.2.2 mit Hilfe von AFM-Aufnahmen gezeigt, ist Graphen für die Ausbildung von Facetten auf der Cu-Oberfläche verantwortlich. Diese sind im Vergleich zur unbedeckten Cu-Oberfläche relativ glatt (vgl. Abb. 2.12 und 2.13). Graphen-bedeckte Oberflächen erscheinen daher in der optischen Mikroskopaufnahme der Abb. 2.15(a) heller. Im Falle von REM-Experimenten hat die Rauheit einen entgegengesetzten Effekt. Herausstehende Kanten emittieren mehr Sekundärelektronen. Eine mikrorauhe Oberfläche hat daher gegenüber einer glatten Oberfläche einen erhöhten Kontrast und

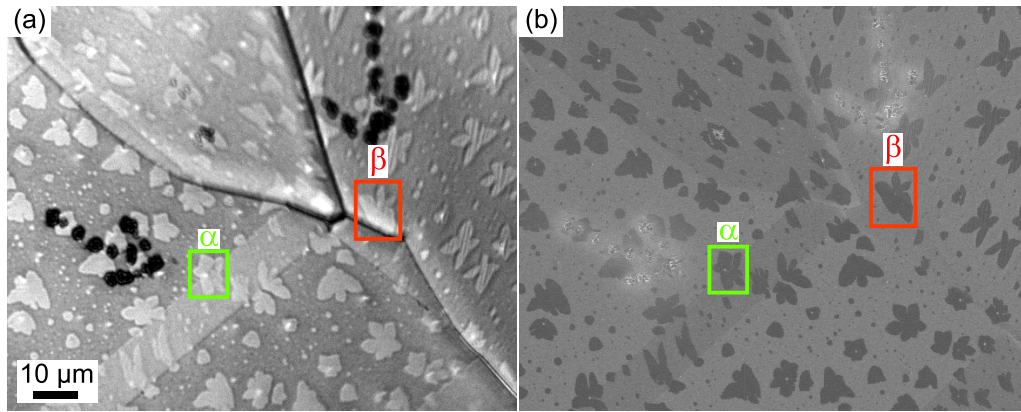


Abb. 2.15: Mikroskopaufnahme einer unvollständig mit Grapheneinkristallen bedeckten Cu-Folie (a). In (b) ist eine REM-Aufnahme des selben Bereichs gezeigt. Die Pfeile markieren zwei über Korngrenzen hinweg gewachsene Graphenkristalle. Sie sind gerahmt und mit α bzw. β gekennzeichnet. In Abb. 2.16(a) und (b) sind die gerahmten Bereiche vergrößert dargestellt.

ist heller. In Abb. 2.15(b) erscheinen deshalb die Graphen-unbedeckten Bereiche hell und die Graphen-bedeckten Bereiche dunkel. Cu-Korngrenzen sind ebenfalls sichtbar. Graphen wächst über diese Substratkorngrenzen hinweg. Das Wachstum der Graphenkristalle wird durch sie nicht gestört. Dieses Verhalten von großflächigem Graphen ist seit Beginn der Verwendung von Cu als Wachstumssubstrat für Graphen bekannt.²³ Derartige, über Cu-Korngrenzen hinweg wachsende Grapheneinkristalle sind für die Untersuchung des Einflusses der Cu-Kristallorientierung auf die verspannungsinduzierte Restrukturierung von besonderem Interesse. Zwei dieser speziellen Graphenkristalle wurden unter Verwendung eines Lasers mit Pfeilen markiert, um sie wiederfinden zu können. In Abb. 2.15 sind sie mit (α) bzw. (β) gekennzeichnet. Beide Kristalle sind in Abb. 2.16(a) bzw. (b) vergrößert dargestellt. Die Abbildungen stellen REM-Aufnahmen der markierten Kristalle dar. Die Aufnahmen bestätigen die dendritische Form der Graphenkristalle. Die kontrastreichen, blumenförmigen Bereiche sind mit Graphen bedeckt, die angrenzenden kontrastarmen Bereiche nicht. Raman-Messungen belegen dies (Daten nicht gezeigt). Weiterhin sind die charakteristischen Rillen im Cu-Substrat lediglich unter dem Graphen, nicht aber auf der unbedeckten Cu-Oberfläche sichtbar. Dies stellt einen deutlichen Beweis dafür dar, dass unter denselben Bedingungen nur Graphen für das Aufwerfen der Rillen verantwortlich ist. Auch werden Reichweite und Dimension der verspannungsinduzierten Restrukturierung des Cu-Substrates durch Graphen auf wenige Mikrometer eingegrenzt. Vereinzelt sind vergleichbare Abbildungen in der Literatur publiziert.^{85,86} Diese Daten wurden jedoch nicht auf den Zusammenhang von Kristallausrichtung und Restrukturierung der Substratoberfläche untersucht. Dazu sind neben Informationen zur Kristallausrichtung gleichzeitig Topographieinformationen vom selben Oberflächenbereich notwendig. Dies kann durch die Kombination von EBSD- und AFM-Aufnahmen verwirklicht werden.

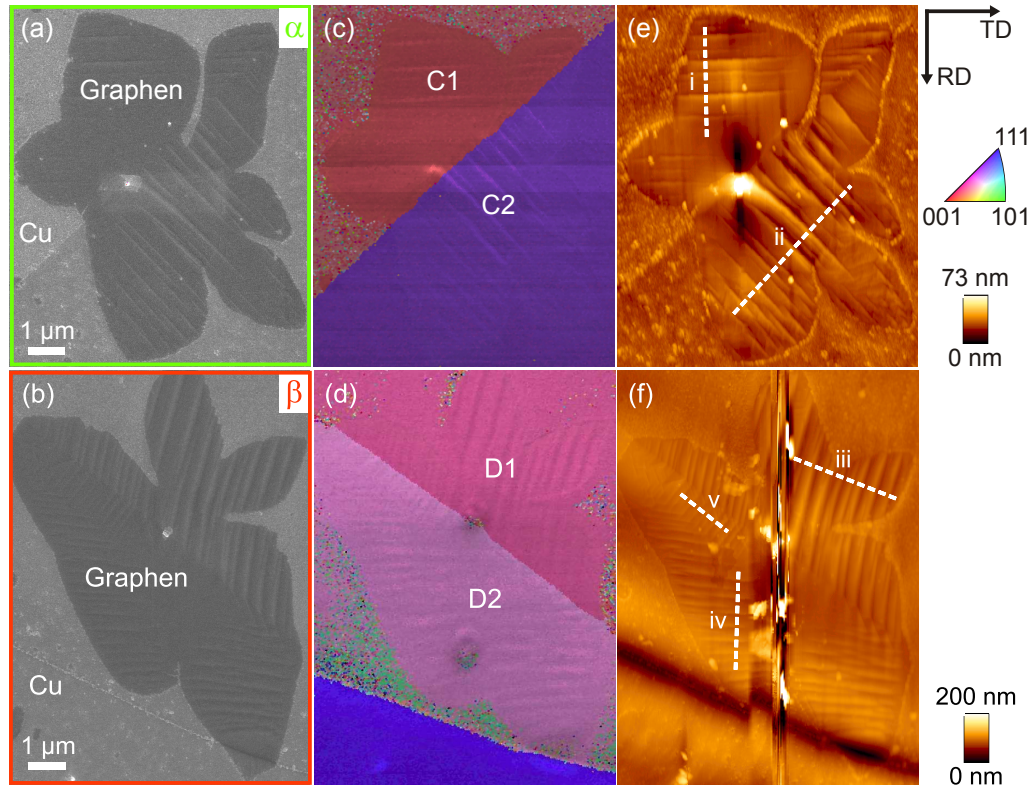


Abb. 2.16: REM-Aufnahmen von zwei verschiedenen Grapheneinkristallen auf Cu (a) und (b). Sie stellen die in Abb. 2.15 gerahmten und mit (α) und (β) gekennzeichneten Bereiche vergrößert dar. In (c) und (d) sind EBSD/REM-Hybridaufnahmen derselben Substratbereiche gezeigt. Zur Unterscheidung sind die unterschiedlichen, mit Graphen-bedeckten Cu-Körner mit C1, C2, D1 und D2 gekennzeichnet. In (e) und (f) sind AFM-Aufnahmen derselben Substratbereiche gezeigt. Die gestrichelten Linien (i)-(v) markieren die Positionen der in Abb. 2.17 gezeigten AFM-Linescans.

In Abb. 2.16(c) und (d) sind EBSD/SEM-Hybridaufnahmen der beiden Graphenkristalle gezeigt. Der Graphenkristall (α) erstreckt sich über eine Korngrenze zweier mit C1 bzw. C2 gekennzeichneten Cu-Körner. Der Graphenkristall (β) bedeckt ebenfalls zwei Cu-Körner über eine Korngrenze hinweg. Diese beiden Cu-Körner sind mit D1 bzw. D2 gekennzeichnet. Die EBSD-Daten zeigen zweifelsfrei, dass die Dendrite der Grapheneinkristalle ungehindert über Korngrenzen unterschiedlicher Cu-Kristallausrichtungen hinweg wachsen. Weiterhin liefern sie die exakten Kristallausrichtungen der mit Graphen bedeckten Cu-Substratkornbereiche (C1, C2, D1 und D2). In Tab. 2.4 sind die Kristallausrichtungen und die zugehörigen Euler-Winkel aufgeführt.

Wie bereits erwähnt, sind zusätzlich zur Kristallausrichtung des unterliegenden Cu-Korns, Informationen über die Topographie des entsprechenden Bereichs notwendig, um die Kristallausrichtung der gebildeten Facetten zu bestimmen. Die Abbildungen 2.16(e) und (f) stellen AFM-Aufnahmen der Bereiche (α) und (β) dar. Die Aufnahmen verdeutlichen erneut, dass die Cu-Oberfläche nur in den mit Gra-

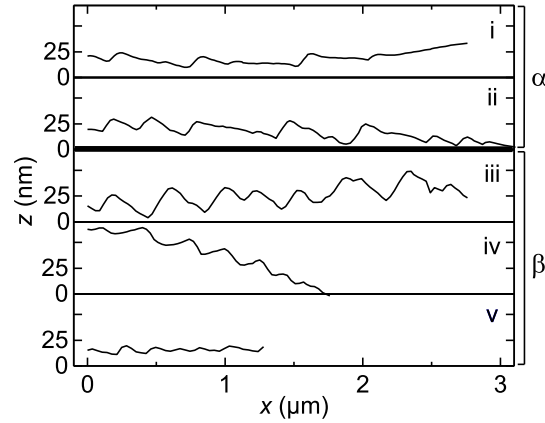


Abb. 2.17: AFM-Linescans der in Abb. 2.16(e) und (f) mit (i)-(v) markierten Rillennormalen. Die Linescans (i) und (ii) korrespondieren mit dem mit (α) gekennzeichneten Graphenkristall. Die Linescans (iii)-(v) gehören zum mit (β) gekennzeichneten Graphenkristall.

phen bedeckten Bereichen aufgeworfen ist. Weiterhin unterscheiden sich die Ausrichtungen der Verwerfungsfronten auf Cu-Substratkörnern mit unterschiedlichen Kristallausrichtungen. Sie werden scheinbar durch sie diktiert. Der in Abb. 2.16(e) dargestellte Graphenkristall weist in den Bereichen C1 und C2 Rillen mit zwei unterschiedlichen Ausrichtungen der Verwerfungsfronten auf. Diese sind mit (i) bzw. (ii) gekennzeichnet. Der in Abb. 2.16(f) dargestellte Kristall weist in den Bereichen D1 und D2 Rillen mit drei unterschiedlichen Ausrichtungen der Verwerfungsfronten auf. Diese sind mit (iii)-(v) gekennzeichnet. Im Bereich D2 sind Rillen mit zwei unterschiedlichen Ausrichtungen der Verwerfungsfronten auf der gleichen Substratkristallausrichtung vorhanden. Dabei handelt es sich um die mit (iv) bzw. (v) gekennzeichneten Rillen. Gleichzeitig markieren die Kennzeichnungen (i)-(v) die durch AFM-Linescans vermessenen Bereiche. Die dazu korrespondierenden Daten sind in Abb. 2.17 dargestellt. Höhe und Abstand der hier gezeigten Rillen sind mit den Charakteristika der in Abb. 2.13(b) gezeigten Rillen vergleichbar. Beide Cu-Oberflächen wurden bei einer identischen Wachstumstemperatur von 1000 °C mit Graphen beschichtet. Auch hier zeichnet sich das aufgeworfene Gefüge durch eine Sägezahn-

Tabelle 2.4: Kristallausrichtungen der in Abb. 2.16(c) und (d) markierten Bereiche.

Bereich	Gitterebene und -vektor ^a						Euler-Winkel ^b		
	(hkl)			$[uvw]$			φ_1	Φ	φ_2
C1	-2	1	10	5	0	1	271.4°	78.1°	264.2°
C2	13	-12	23	10	7	-2	140.5°	113.8°	328.7°
D1	2	3	9	9	0	-2	86.5°	79.0°	17.0°
D2	-8	-5	17	4	-3	1	336.3°	152.0°	212.0°

^anach William Hallows Miller⁸⁷

^bnach Hans Joachim Bunge⁸⁸

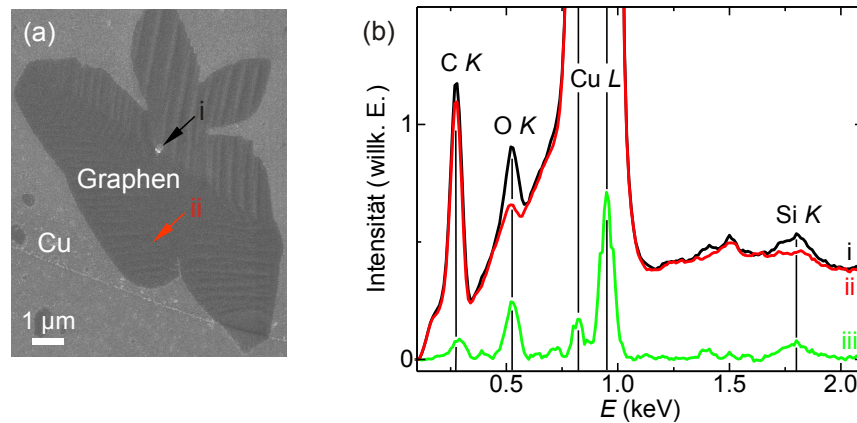


Abb. 2.18: REM-Aufnahme eines Grapheneinkristalls auf Cu (a). Es handelt sich dabei um den in Abb. 2.16(b) mit (β) gekennzeichneten Graphenkristall. Die mit (i) bzw. (ii) beschrifteten Pfeile markieren die vermessenen Bereiche. (i) deutet auf das Zentralpartikel. (ii) weist auf einen partikelfreien Bereich. In (b) sind die korrespondierenden EDX-Spektren gezeigt. Das Differenzspektrum der beiden Spektren (i) und (ii) ist mit (iii) gekennzeichnet.

struktur mit flachen Zahnrückten, bzw. steilen Zahnbrüsten aus. Diese Topographie scheint, genau wie die Ausrichtungen der Verwerfungsfronten, von der Kristallausrichtung des Cu-Substrates abzuhängen. Im Abschnitt 3.2.4 werden die EBSD- sowie die AFM-Daten gemeinsam herangezogen, um die Kristallausrichtung der aufgeworfenen Facetten zu bestimmen.

2.2.4 Graphennukleation

Für das initiale Graphenwachstum können alle Arten von Substratdefekten wie zum Beispiel Vakanzen, Versetzungsfehler, Korngrenzen usw. als Nukleationsstartpunkt dienen. Dies gilt ebenfalls für Kohlenstoffkeime. Deren präzise Deposition auf einem Cu-Substrat mittels Elektronenstrahlolithographie ermöglicht sogar die Kontrolle der Keimposition auf der Probenoberfläche.⁸⁹ Die meisten der in Abb. 2.15 gezeigten blumenförmigen Graphenkristalle weisen ein zentrales Partikel auf. Es liegt daher nahe, dass diese Partikel ebenfalls als Nukleationskeime fungieren, die Graphenkorndichte erhöhen und somit die elektronische Qualität der großflächigen Graphenschicht negativ beeinflussen. Es wird vermutet, dass diese Partikel aus dem Quarz des Rohrofens stammen und es sich demnach bei ihnen um SiO₂ handelt.⁸² Diese Vermutung ist jedoch bisher nicht experimentell belegt. Daher wurden EDX-Experimente an diesen Keimen zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung durchgeführt. Dazu wurde der aus Abb. 2.16(b) bekannte Graphenkristall (β) herangezogen. Er ist in Abb. 2.18(a) gezeigt. Es wurden zwei unterschiedliche Bereiche mit identischen Akkumulationszeiten vermessen. Die Anregungsenergie betrug jeweils 5 kV. Das Zentralpartikel ist mit (i) gekennzeichnet. Eine weitere partikelfreie Position ist auf dem Graphenkristall mit (ii) gekennzeichnet. Es wurde jeweils ein Spektrum

an jeder dieser gekennzeichneten Positionen aufgenommen. Die erhaltenen EDX-Spektren sind in Abb. 2.18(b) gezeigt und mit (i) bzw. (ii) gekennzeichnet. Da der EDX-Messbereich größer ist als das zu untersuchende Partikel, wurde ein Differenzspektrum aus den beiden gemessenen Spektren gebildet. Es ist mit (iii) markiert. Es zeigt Linien bei Energien von $E = 280, 520, 820, 950$ und 1800 eV. Diese können den Elementen C, O, Cu, Cu und Si zugeordnet werden. Die zusätzlichen Angaben K und L in der Abb. 2.18(b) beziehen sich auf die Herkunftsschale der Elektronen. Für eine Graphen-beschichtete Cu-Probe werden die Elemente C und Cu bei einer EDX-Messung erwartet. In beiden Spektren und im Differenzspektrum sind Signale dieser Elemente vorhanden. Die erhöhte Signalintensität für die Elemente O und Si im mit (i) gekennzeichneten Spektrum und somit auch im Differenzspektrum (iii), beweist die Zusammensetzung des Zentralpartikels. Durch diese EDX-Experimente ist erstmals experimentell belegt, dass es sich bei den Nukleation-initiiierenden Partikeln im Zentrum der dendritischen Grapheneinkristalle in der Tat um SiO_2 -Partikel handelt. Sie stammen mit großer Wahrscheinlichkeit vom Quarzglas des CVD-Rohrofens.

Fazit:

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass Verspannung in großflächigem Graphen schrittweise in zwei unterschiedlichen Teilprozessen abgebaut wird. Kompressive, biaxiale Verspannung im Graphen relaxiert während des Transferprozesses. Das Graphen ist nach dem Transfer restverspannt. Eine Restrukturierung der Cu-Substratoberfläche und die Ausbildung von Graphenfalten sind für den Abbau von Verspannung verantwortlich. Dieser Teil des Verspannungsabbaus findet bereits im Rahmen des CVD-Wachstumsprozesses statt. Die bei der Oberflächenrestrukturierung gebildeten Facetten weisen eine ausgeprägte Abhängigkeit ihrer Verwerfungsrichtung von der unterliegenden Cu-Kristallausrichtung auf. Im Zentrum von Grapheneinkristallen wurden Nukleationskeimpartikel gefunden. Es handelt sich bei ihnen um SiO_2 -Partikel.

2.3 Elektrische Eigenschaften, Transport und Barrierefunktion²

Die Integration von Graphen in Si-basierte, großflächige Bauelemente hat auf Grund der einzigartigen Eigenschaften des Graphens großes Innovationspotential.⁹¹ Neben den herausragenden elektrischen Eigenschaften von Graphen,²⁵ sind Graphen-basierte Schichten beispielsweise bekannt für ihre Impermeabilität gegenüber Gasen.⁹² Unter Ausnutzung beider Vorzüge könnte Graphen als Kontakt, aber gleichzeitig auch als Barriere in derartigen Bauelementen fungieren. In diesem Abschnitt wird die Herstellung von vergrabenen Graphen beschrieben und dessen elektrische Eigenschaften sowie seine Funktion als Barriere in Si/Graphen/Glas-Schichtstapeln untersucht. Die Ergebnisse werden mit denen unbedeckter Graphenschichten verglichen.

2.3.1 Vergrabenes Graphen

Um die Eigenschaften von unter Si vergrabenen Graphen zu untersuchen, wurde dieses zuerst mit Hilfe des bereits beschriebenen CVD-Standardprozesses auf Cu-Folie hergestellt. Anschließend wurden die Graphenschichten im Rahmen des Standardtransferprozesses mit Hilfe einer NC-Supportschicht auf nicht-leitfähiges Corning Eagle Borosilikatglas übertragen. Das so vorbereitete Substrat wurde im nächsten Schritt in einem Elektronenstrahldepositionsprozess mit 300 nm dickem, amorphem Si (a-Si) beschichtet. Die Depositionsrate betrug 150 nm min^{-1} , die Substrattemperatur 200°C . In einem weiteren Schritt wurde das so aufgebrachte a-Si Elektronenstrahl-kristallisiert. Dazu wurde ein 3 cm breiter Elektronenstrahl mit einer Zuggeschwindigkeit von 6 mm s^{-1} und einer Energie von $500\text{--}725 \text{ mJ mm}^{-2}$ über die Si Schicht bewegt. Diese Energie ist nicht ausreichend hoch, um eine 300 nm dicke Si Schicht vollständig aufzuschmelzen. Es handelt sich daher um einen Festphasenkristallisationsprozess (engl. *Solid Phase Crystallisation*, SPC). Das erhaltene Si ist deshalb polykristallin (poly-Si). In Abb. 2.19(a) ist das beschriebene dreistufige Verfahren zur Herstellung vergrabener Graphenschichten schematisch dargestellt. Die sukzessiv bearbeiteten Schichtstapel sind mit (i)-(iii) gekennzeichnet. Sie wurden mit Hilfe von Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 632.82 \text{ nm}$ durchgeführt. Wie bereits im Abschnitt 2.2 gezeigt, sind großflächige Graphenschichten inhomogen verspannt. Um die in Abb. 2.19(a) gezeigten Schichten zuverlässig zu charakterisieren, wurden daher zehn Messungen auf unterschiedlichen Probenpositionen durchgeführt und statistisch ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abb. 2.19(b) gezeigt und in Tab. 2.5 zusammengefasst. Das Raman-Spektrum der transferierten und unbedeckten Schicht ist mit (i) gekennzeichnet. Die charakteristischen Phononen-Moden von Graphen sind in diesem Spektrum gut sichtbar. Obwohl der Transferprozess chemisch und mechanisch höchste Anforderungen an

²Teile der Ausführungen in diesem Kapitel sind erschienen in Ref. 90.

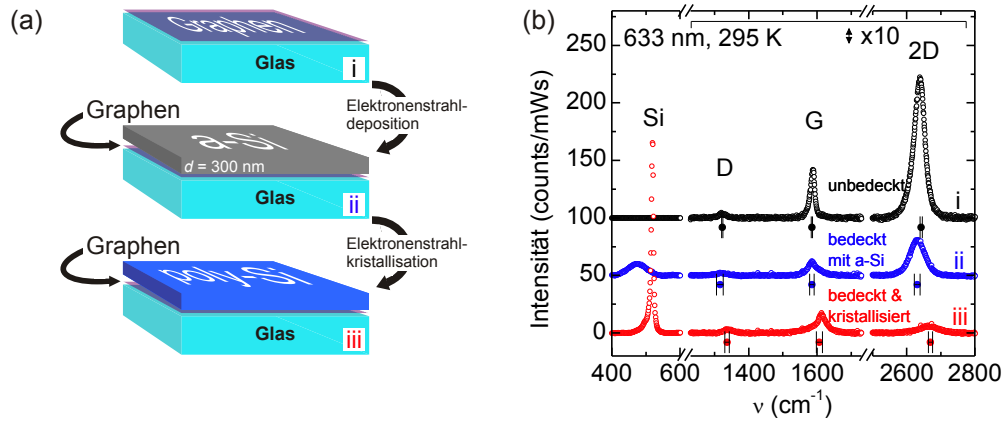


Abb. 2.19: Schematische Darstellung der Depositions- und Kristallisationsprozesse von Si auf Graphen-beschichteten Glassubstraten (a). Die unterschiedlichen Schichtstapel sind mit (i)-(iii) gekennzeichnet. In (b) sind die zugehörigen Raman-Spektren gezeigt. Das Spektrum des unbedeckten Graphens auf Glas ist mit (i), das der mit a-Si bedeckten Graphenschicht mit (ii) und das der mit poly-Si bedeckten Graphenschicht mit (iii) markiert. Die eingezeichneten Datenpunkte stellen die mittlere Raman-Verschiebung und die Fehlerbalken die Standardabweichung von zehn unterschiedlichen Messpositionen auf der jeweiligen Probe dar. Die Spektren sind zur besseren Unterscheidung entlang der Ordinate um den gleichen Betrag verschoben. Der Spektralbereich in dem die Phononen-Moden von Graphen auftreten, ist um den Faktor zehn vergrößert dargestellt.

die Graphenschicht stellt, ist die Intensität der auf Defekte im Graphen hindeutenden D Mode bei $\nu_D = 1323 \text{ cm}^{-1}$ geringer, als die Intensitäten der G und 2D Phononen-Moden. Letztere liegen bei $\nu_G = 1585$ bzw. $\nu_{2D} = 2642 \text{ cm}^{-1}$. Das zeigt, dass die Graphenstruktur auch nach dem Transferprozess auf Corning Eagle Borosilikatglas erhalten ist. Das Intensitätsverhältnis der G und 2D Phononen-Moden beträgt $I_{2D}/I_G = 2.9$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert des Intensitätsverhältnisses für natürliches Graphen, welches auf ein SiO_2 -Substrat transferiert wurde.³⁵ Im Falle von unbedecktem Graphen betragen die Standardabweichungen der Frequenzen der D, G und 2D Phononen-Moden 1.8, 1.8 bzw. 3.2 cm^{-1} . Diese Werte beweisen, dass auf Glassubstrate transferiertes, großflächiges Graphen ausgesprochen homogen ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Raman-Linescans von auf SiO_2 transferiertem, großflächigem Graphen überein (vgl. Abb. 2.10(a)).

Interessanterweise bleibt das charakteristische Raman-Spektrum von Graphen auch nach der Deposition von 300 nm dickem a-Si erhalten. Ein solches Spektrum ist in Abb. 2.19(b) mit (ii) gekennzeichnet. Neben den D, G und 2D Phononen-Moden von Graphen, weist das Raman-Spektrum nach der Deposition von a-Si eine weitere, sehr breite Mode bei 474 cm^{-1} auf. Diese wird der dünnen Schicht amorphem Si zugeordnet. Neben dem Auftreten dieser zusätzlichen Phonon-Mode, ist eine Intensitätsabnahme der Phononen-Moden des Graphens zu beobachten. Diese Abnahme wird nicht durch eine etwaige Zerstörung des Graphens beim Depositionsprozess verursacht, denn die Intensität der D Phonon-Mode ist immer noch sehr gering.

Tabelle 2.5: Mittlere Frequenz $\bar{\nu}$ und Standardabweichung σ der D, G, und 2D Phononen-Moden von unbedecktem und vergrabem Graphen. Die Daten sind in Abb. 2.19 graphisch dargestellt.

		$\bar{\nu}_D$ (cm^{-1})	σ_D (cm^{-1})	$\bar{\nu}_G$ (cm^{-1})	σ_G (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{2D}$ (cm^{-1})	σ_{2D} (cm^{-1})
Unbedecktes Graphen	(i)	1322.8	1.8	1585.2	1.8	2642.2	3.2
Bedeckt mit a-Si	(ii)	1315.9	10.1	1584.6	6.7	2630.8	8.7
Bedeckt & kristallisiert	(iii)	1337.0	6.3	1606.6	8.8	2669.6	6.1

Vielmehr ist die Intensitätsabnahme optischer Absorption zuzuschreiben, denn das Raman-Spektrum von Graphen ist durch die 300 nm dicke Schicht amorphem Siliziums hindurch aufgenommen worden. Weiterhin beträgt das Intensitätsverhältnis $I_{2D}/I_G = 2.4$ und ist dem Wert von unbedecktem Graphen sehr ähnlich. Die Struktur von vergrabem Graphen wird durch die Deposition von a-Si damit erwiesenermaßen nicht beeinflusst oder zerstört. Das in Abb. 2.19(b) mit (iii) gekennzeichnete Spektrum zeigt das Raman-Spektrum des Si/Graphen/Glas-Schichtstapels nach dem Elektronenstrahlkristallisationsprozess. Es wurde ebenfalls durch die Si-Schicht hindurch aufgenommen. Die charakteristischen Phononen-Moden des Graphens sind immer noch vorhanden. Das zeigt, dass die Graphenstruktur auch den Kristallisationsprozess und die damit einhergehenden harschen Bedingungen übersteht. Der Elektronenstrahl induziert Temperaturgradienten von mehr als 300 K mm^{-1} in die a-Si Schicht und stellt somit hohe Anforderungen an die thermische und strukturelle Stabilität des vergrabenen Graphens. Das Intensitätsverhältnis der G und 2D Phononen-Moden beträgt $I_{2D}/I_G = 0.4$. Dieser vergleichsweise geringe Wert zeigt entweder, dass das Graphen durch die Kristallisation von a-Si geschädigt wurde oder er deutet auf eine Veränderung des intrinsischen Ladungsträgergleichgewichtes im Graphen, verursacht durch die Kristallisation der a-Si Deckschicht, hin. Das geringe Intensitätsverhältnis kann nicht von mehrlagigem Graphen verursacht werden. Sämtliche Graphenschichten entstammen demselben Wachstumsprozess. Neben den Phononen-Moden des Graphens ist eine weitere Phonon-Mode vorhanden. Die Frequenz dieser Phonon-Mode beträgt $\nu_{Si} = 518.8 \text{ cm}^{-1}$. Sie wird dem Si zugeschrieben. Sie weicht um $\Delta\nu_{Si} = -1.2 \text{ cm}^{-1}$ vom Wert $\nu_{Si} = 520 \text{ cm}^{-1}$ für einkristallines c-Si ab.⁹³ Das erhaltene Si ist demnach polykristallin, da es sich, wie zuvor erwähnt, bei der Kristallisation um einen SPC-Prozess handelt.

Die Bedeckung von Graphen mit a-Si oder poly-Si verursacht eine Frequenzverschiebung der Phononen-Moden von bis zu 27 cm^{-1} . Im Falle der Bedeckung durch a-Si ist eine Rotverschiebung der D, G bzw. 2D Phononen-Moden um 6.9, 0.6 und 11.4 cm^{-1} zu beobachten. Eine Blauverschiebung dieser Phononen-Moden um 14.2, 21.4 und 27.4 cm^{-1} ist hingegen nach der Kristallisation des a-Si evident. Diese Frequenzvariationen können zwei Ursachen haben. Erstens ist es denkbar, dass die Volumenverkleinerung des Si, verursacht durch die Kristallisation, die mechanischen

Verspannungen im Graphen verändern.⁹⁴ Zweitens kann auch eine durch Festladungen am Graphen/Si-Interface verursachte Feldeffektdotierung für Frequenzverschiebungen verantwortlich sein.⁹⁵ Die gezeigten Raman-Experimente demonstrieren den Erhalt des Graphens nach seiner Vergrabung unter Si. Nach dieser grundlegenden Erkenntnis können nun die elektrischen Eigenschaften des vergrabenen Graphens charakterisiert werden.

2.3.2 Hall-Effekt-Messungen

Die elektrischen Eigenschaften des hergestellten und transferierten, großflächigen Graphens sind von besonderem Interesse. Um diese zu charakterisieren wurden Hall-Messungen an den übertragenen, aber auch an vergrabenen Graphenschichten durchgeführt. Weiterhin sollte die Ursache für die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Frequenzabweichungen der Phononen-Moden von unbedecktem Graphen ergründet werden. Die Größe der vermessenen Proben betrug $8 \times 8 \text{ mm}^2$. Im Vorfeld der Hall-Messungen an vergrabener Graphen wurden mit a-Si, bzw. poly-Si beschichtete Glassubstrate vermessen. Sie weisen eine vernachlässigbar kleine elektrische Leitfähigkeit auf. Die vermessenen elektrischen Eigenschaften vergrabener Graphenschichten sind daher ausschließlich durch Graphen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 2.20 gezeigt. Die elektrischen Messungen wurden bei Temperaturen von 20-300 K durchgeführt. Abb. 2.20(a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Hall-Effekt-Ladungsträgerbeweglichkeit μ . In (b) ist die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte n dargestellt und in (c) die des Schichtwiderstandes ρ_{Schicht} . Diese Parameter wurden jeweils von unbedecktem und unter a-Si bzw. poly-Si vergrabener Graphen ermittelt. Offene Symbole in diesen Teilabbildungen repräsentieren Löcher-, geschlossene Symbole Elektronenleitung.

Die auf Corning Eagle Borosilikatglas transferierte, unbedeckte Graphenschicht weist Löcherleitung mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $2070 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf. Dieser Wert variiert nur leicht mit der Temperatur. In der Literatur wurden weitaus höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Graphen publiziert.⁹⁶ Diese wurden jedoch an freistehenden, natürlichen Grapheneinkristallen mit einer Ausdehnung von wenigen Mikrometern ermittelt. Die hier vermessenen Graphenschichten sind jedoch auf ihrem Substrat adsorbiert und polykristallin (vgl. Abb.2.15). Bisher veröffentlichte Werte für Feldeffektladungsträgerbeweglichkeiten von polykristallinem Graphen stimmen gut mit dem hier angegebenen Wert für die mittels Hall-Effekt ermittelte Ladungsträgerbeweglichkeit überein.^{23,97,98} Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die Abmessungen der hier untersuchten Schichten um fünf bis sechs *Größenordnungen* hinaufgesetzt wurden. Der Einfluss von Korngrenzen und anderen lateralen Defekten auf den Ladungsträgertransport ist somit erhöht. Die Konzentration der Majoritätsladungsträger in unbedecktem Graphen beträgt $n \approx 2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Der Schichtwiderstand dieser Schichten beläuft

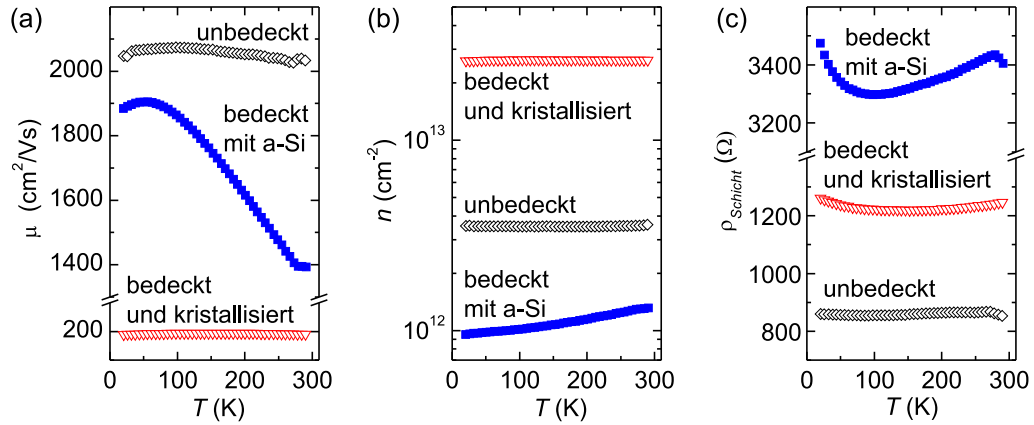


Abb. 2.20: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit (a), der Ladungsträgerdichte (b) und des Schichtwiderstandes (c) von unbedecktem Graphen auf Glas und von mit a-Si bzw. poly-Si bedecktem, großflächigem Graphen. Offene Symbole repräsentieren Löcher- und geschlossene Symbole Elektronenleitung.

sich auf $\rho_{\text{Schicht}} \approx 850 \Omega$. Beide Parameter zeigen lediglich eine geringe Temperaturabhängigkeit.

Interessanterweise wandelt die Deposition von a-Si die Löcherleitung der Graphenschicht in Elektronenleitung um. Anders ausgedrückt führt diese Abscheidung von a-Si zur Umwandlung der p-Leitung in n-Leitung im Graphen. Die entsprechenden Werte werden daher in Abb. 2.20(a) von geschlossenen, viereckigen Symbolen repräsentiert. Die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger im mit a-Si bedeckte Graphen zeigt, im Gegensatz zur der in unbedecktem Graphen, eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Mit ansteigender Temperatur steigt zuerst auch die Ladungsträgerbeweglichkeit an und erreicht ihr Maximum von $\mu_{\text{a-Si}} = 1906 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur von $T = 56 \text{ K}$. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit und beträgt $1393 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 300 K. Die geschlossenen, viereckigen Symbole in Abb. 2.20(b) repräsentieren die Ladungsträgerdichte der mit a-Si bedeckten Graphenschicht auf Glas. Diese hat sich durch die Deposition von a-Si um den Faktor drei im Vergleich zur unbedeckten Graphenschicht verringert und beträgt $n_{\text{a-Si}} = 1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Einhergehend mit der Veränderung der Ladungsträgerbeweglichkeit, unterliegt die Elektronenkonzentration einem linearen Anstieg von $9.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bei 20 K zu $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei 300 K. In Abb. 2.20(b) sind die Werte des temperaturabhängigen Schichtwiderstandes ρ_{Schicht} dieser vergrabenen Graphenschicht ebenfalls durch geschlossene, viereckige Symbole repräsentiert. Bei Raumtemperatur beträgt der Schichtwiderstand $\rho_{\text{Schicht}} \approx 3400 \Omega$.

Die Elektronenstrahlkristallisation der Deckschicht verursacht eine erneute Veränderung der elektronischen Eigenschaften des vergrabenen Graphens. Wie auch im Falle von unbedecktem Graphen, handelt es sich bei den Majoritätsladungsträgern in mit poly-Si bedecktem Graphen um Löcher. In Abb. 2.20(a) wird daher die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in diesen Schichten durch

offene, hier jedoch dreieckige Symbole veranschaulicht. Für poly-Si bedecktes Graphen auf Glas beträgt sie $190 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 300 K. Die Kristallisation führt somit zu einer Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit um eine Größenordnung. Diese Abnahme geht jedoch einher mit einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration um rund eine Größenordnung. Diese ist in Abb. 2.20(b) gezeigt und beträgt $2.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Der beobachtete Zusammenhang von Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit und Zunahme der Ladungsträgerkonzentration deutet darauf hin, dass die Streuung an ionisierten Störstellen den Ladungsträgertransport in Graphen, welches unter poly-Si vergraben ist, vorrangig beeinflusst. Dieser transportlimitierende Streumechanismus wird in Abschnitt 3.3 eingehend erläutert. Die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit und die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration kompensieren sich. Der resultierende Schichtwiderstand des unter poly-Si vergrabenen Graphens ist in Abb. 2.20(c) gezeigt. Er ist mit $\rho_{\text{Schicht}} \approx 1250 \Omega$ rund 30% größer als der Schichtwiderstand von unbedecktem Graphen.

2.3.3 Barriereigenschaften

Graphen ist in der Lage, Metalle wie Cu, Ni sowie Legierungen vor Oxidation zu schützen.⁹⁹ Auch die Barrierefunktion Graphen-basierter Schichten gegenüber Gasen wurde bereits experimentell bestätigt.⁹² Nachdem der Erhalt der elektronischen Eigenschaften von unter Si vergrabenen Graphen gezeigt wurde, wird nun die Haltbarkeit von großflächigem Graphen in einem Standardproduktionsprozess für Dünnschichtsolarzellen demonstriert, in dessen Verlauf das Si vollständig aufgeschmolzen wird. Üblicherweise dienen in derartigen Prozessen dünne SiC- oder SiO₂-Schichten als Diffusionsbarrieren für Fremdatome aus dem Glassubstrat.^{100,101} Durch die hier gezeigten Experimente soll die Eignung von Graphen anstelle dessen geprüft werden. Dazu wurde großflächiges Graphen nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren auf Cu deponiert und anschließend auf Corning Eagle Borosilikatglas übertragen. Anschließend wurde undotiertes, intrinsisches Si in einer Schichtdicke von 10 µm mittels PVD darauf abgeschieden. Die Temperatur des Glassubstrates und die Depositionsrates betrugen 600 °C bzw. $> 500 \text{ nm min}^{-1}$. Bei diesem Prozess wird das Si-Grundmaterial ($> 1000 \Omega \text{ cm}$) mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers auf der rotierenden Probe abgeschieden. Anschließend wurde die Si-Schicht mit Hilfe eines CW-Lasers kristallisiert. Dabei wird, vergleichbar mit dem Elektronenstrahlkristallisationsprozess, ein 3.1 cm breiter Laserstrahl mit einer Geschwindigkeit von 3 mm s^{-1} über das Si bewegt. Die Laserwellenlänge beträgt $\lambda = 809.2 \text{ nm}$. Die Eindringtiefe von Licht dieser Wellenlänge in c-Si beläuft sich bei Raumtemperatur auf $\approx 10 \mu\text{m}$.^{102,103} Das Laserlicht dringt somit bis auf das Si/Graphen/Glas-Interface durch. Da jedoch aufgrund der hohen Laserleistung die Temperatur im Si rapide ansteigt, steigt der Absorptionskoeffizient des Siliziums.¹⁰⁴ Das Laserlicht wird in dieser Prozessphase vollständig von der Si-Schicht absorbiert. Die Temperatur in

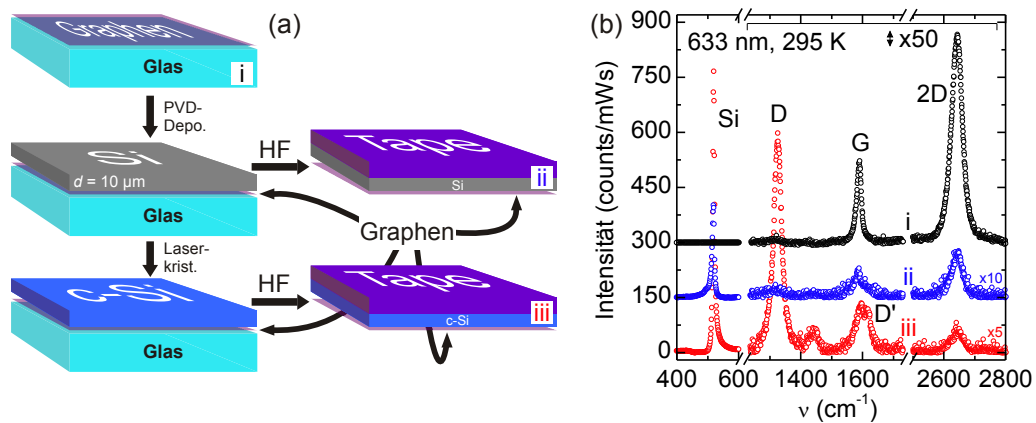


Abb. 2.21: Schematische Darstellung der Depositions-, Kristallisations- und Glasätzprozesse von Si/Graphen/Glas-Schichtstapeln (a). Die unterschiedlichen Schichtstapel sind mit (i)-(iii) gekennzeichnet. In (b) sind die zugehörigen Raman-Spektren gezeigt. Das des unbedeckten Graphens auf Glas ist mit (i) markiert. Das mit (ii) gekennzeichnete Spektrum korrespondiert mit der durch Glasätzen freigelegten Graphenschicht, auf welcher zuvor Si abgeschieden wurde. Das mit (iii) markierte Spektrum gehört zur Graphenschicht auf der das Si zuvor zusätzlich Laser-kristallisiert wurde. Die Spektren sind zur besseren Unterscheidung entlang der Ordinate um den gleichen Betrag verschoben. Der Spektralbereich in dem die Phononen-Moden von Graphen auftreten ist vergrößert dargestellt.

der Deckschicht steigt über die Schmelztemperatur von Si hinaus an. Diese beträgt 1410°C . Das Si wird vollständig geschmolzen. Es rekristallisiert beim Abkühlen typischerweise in ausgedehnten Körnern. Der beschriebene Prozess findet bei Normaldruck statt. Während des Laserkristallisationsprozesses wird die Struktur des großflächigen Graphens erstens durch das Laserlicht zu Beginn des Prozesses und zweites durch die aufliegende Si-Schmelze beansprucht. Um die Graphenstruktur zu charakterisieren, wurden daher Raman-Messungen an diesen vergrabenen Graphenschichten durchgeführt.

In Abb. 2.21(a) ist das schrittweise Vorgehen zur Herstellung der Graphen enthaltenden Schichtstapel schematisch dargestellt. Der Graphen/Glas-Ausgangsschichtstapel ist mit (i) gekennzeichnet. Das bei den Raman-Messungen verwendete Laserlicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632.82 \text{ nm}$ wird von einer $10 \mu\text{m}$ dicken Si-Schicht vollständig absorbiert.^{102,103} Zur Durchführung der Raman-Experimente musste das Si/Graphen/Glas-Interface daher freigelegt werden. Dazu wurde das Si vorderseitig mit Klebeband gestützt und anschließend das Glas in 50%iger HF-Lösung aufgelöst. Das vormals vergrabene Graphen war dann frei zugänglich. Dieser Prozess wurde jeweils für einen Si/Graphen/Glas-Schichtstapel vor- und nach der Kristallisation durchgeführt. Er ist ebenfalls in Abb. 2.21(a) schematisch dargestellt. Die erhaltenen Schichtstapel sind mit (ii) und (iii) gekennzeichnet. In Abb. 2.21(b) sind die Raman-Spektren der mit (i)-(iii) gekennzeichneten Schichtstapel gezeigt. Wie er-

wähnt, betrug die Anregungswellenlänge $\lambda = 632.82 \text{ nm}$ und die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das mit (i) gekennzeichnete Raman-Spektrum der übertragenen, unbedeckten Graphenschicht weist die Graphen-typischen D, G und 2D Phononen-Moden auf. Deren Frequenzen betragen $\nu_D = 1320 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_G = 1589 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_{2D} = 2642 \text{ cm}^{-1}$. Das Intensitätsverhältnis der G und 2D Phononen-Moden beträgt $I_{2D}/I_G = 2.6$. Dieses Intensitätsverhältnis ist mit dem von natürlichem Graphen, transferiert auf SiO_2 , vergleichbar.³⁵ Die Intensität der auf Defekte hindeutenden D Phonon-Mode ist deutlich geringer, als die Intensität der G und der 2D Phononen-Moden. Wie bereits im Zusammenhang mit den in Abb. 2.19 dargestellten Ergebnissen beschrieben, gelingt demnach der Transferprozess von Graphen auf Corning Eagle Borosilikatglas ohne das Graphen zu zerstören. Das Raman-Spektrum des Schichtstapels nach der Deposition von $10 \mu\text{m}$ dickem Si auf das Graphen ist mit (ii) gekennzeichnet. Auch hier sind die Graphen-typischen D, G und 2D Phononen-Moden sichtbar. Die Frequenzen dieser Phononen-Moden betragen $\nu_D = 1317 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_G = 1582 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_{2D} = 2645 \text{ cm}^{-1}$. Das Intensitätsverhältnis der G und 2D Phononen-Moden beträgt $I_{2D}/I_G = 1.6$ und ist somit deutlich größer als eins. Das Graphen ist demnach in seiner Struktur dem unbedeckten Graphen immer noch ähnlich. Die Intensität der D Phonon-Mode ist im Verhältnis zu den Intensitäten der G und 2D Phononen-Moden gering. Das bedeutet, auch die Struktur des Graphens bleibt trotz hoher Temperatur- und Verspannungsbelastungen durch die Deposition der Si-Schicht intakt. Mehr noch, das Graphen übersteht sogar das Auflösen des 1 mm starken Glassubstrates in 50%iger HF unbeschadet. Neben den genannten Phononen-Moden tritt eine weitere bei einer Frequenz von $\nu_{\text{LO-TO}} = 518 \text{ cm}^{-1}$ auf. Sie wird dem Si zugeordnet. Die Frequenz dieser Phonon-Mode weicht um -2 cm^{-1} von der Frequenz der LO-TO-Phonon-Mode für c-Si $\nu_{\text{LO-TO}} = 520 \text{ cm}^{-1}$ ab.⁹³ Dies deutet auf einen hohen Kristallisationsgrad, des mittels Elektronenstrahldeposition bei einer hohen Substrattemperatur von 700°C deponierten Si, hin. Die Abweichung von -2 cm^{-1} gibt einen Hinweis darauf, dass das Si tensil verspannt ist.^{105,106}

Das Raman-Spektrum von Graphen bleibt erhalten, auch wenn seine Deckschicht zuvor vollständig aufgeschmolzen worden ist. Das entsprechende Spektrum ist mit (iii) gekennzeichnet. Zusätzlich zu den D, G und 2D Phononen-Moden ist die von defektreichem Graphen aus Abb. 2.3(b) bekannte D' Phonon-Mode vorhanden. Die Frequenzen der Phononen-Moden betragen $\nu_D = 1325 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_G = 1594 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{D'} = 1612 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_{2D} = 2648 \text{ cm}^{-1}$. Das Verhältnis der Intensitäten der G und der 2D Phononen-Moden beträgt $I_{2D}/I_G = 0.5$ und deutet damit auf eine Schädigung des Graphens hin. Auch eine bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebene, durch Festladungen am Graphen/Si-Interface verursachte Feldeffektdotierung kann dafür verantwortlich sein.⁹⁵ Weiterhin ist die Intensität der D Phonon-Mode im Raman-Spektrum deutlich erhöht. Die Struktur des Graphens ist demnach durch den Laserkristallisationsprozess geschädigt worden. Da eine solche Schädigung im

Falle der unkristallisierten Probe nicht auftritt, kann daraus geschlossen werden, dass das Entfernen der Glasschicht in 50%iger HF-Lösung keine zusätzlichen Strukturschädigungen verursachten. Das mit (iii) gekennzeichnete Raman-Spektrum ist dem von beschädigtem Graphen insgesamt äußerst ähnlich (vgl. Abb. 2.3 und Ref. 36). Die Graphengrundstruktur ist auch nach der Laser-Kristallisation der Deckschicht noch vorhanden. Weiterhin kann eine Graphenzersetzung oder ein Einschlussprozess des Kohlenstoffes in die Si-Schmelze ausgeschlossen werden. Die Frequenz der LO-TO Phonon-Mode des Siliziums beträgt $\nu_{\text{LO/TO}} = 519 \text{ cm}^{-1}$. Die tensile Verspannung des Siliziums ist somit durch den Laserkristallisationsprozess reduziert, aber nicht vollständig abgebaut worden.

Im vorangegangenen Abschnitt 2.3.1 wurde anhand von Raman-Spektren gezeigt, dass die Graphenstruktur auch nach der Elektronenstahl-Kristallisation einer 300 nm dicken Si-Schicht erhalten bleibt. Es handelt sich um einen SPC-Prozess. Die in diesem Abschnitt ebenfalls mit Raman-Spektroskopie untersuchten Schichtstapel, wiesen eine im Vergleich dazu erhöhte Si-Schichtdicke von $d_{\text{Si}} = 10 \mu\text{m}$ auf. Diese Schichten wurden Laser-kristallisiert und im Prozessverlauf vollständig aufgeschmolzen. Somit handelt es sich bei diesem Prozess um einen Flüssigphasenkristallisationsprozess (engl. *Liquid Phase Crystallisation*, LPC). Anhand von Raman-Spektren wurde gezeigt, dass die Graphengrundstruktur vergrabener Graphenschichten nach der thermischen, sowie die mechanischen Beanspruchungen während eines Standardkristallisationsprozesses von 10 μm dicken Si-Schichten erhalten bleibt. Die Voraussetzung zur Untersuchung der Barriereigenschaften von großflächigem Graphen war damit erfüllt.

Wie bereits erwähnt wurde undotiertes, intrinsisches Si auf Graphen/Glas-Schichtstapel deponiert. Das in Abb. 2.21 mit (ii) gekennzeichnete Raman-Spektrum des entsprechenden Schichtstapels weist eine symmetrische LO-TO Phonon-Mode vom Si, bei einer Frequenz von $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, auf. Nach erfolgter Kristallisation ist eine Änderung der Linienform dieser Phonon-Mode zu beobachten. Die LO-TO Phonon-Mode von Si weist im Raman-Spektrum welches mit (iii) gekennzeichnet ist, eine asymmetrische Linienform auf. Diese Asymmetrie wird auf einen Resonanz-Effekt zurückgeführt, welcher als *Fano-Effekt* bezeichnet wird.¹⁰⁷ Im Raman-Spektrum dotierten Siliziums wird dieser Effekt sichtbar, wenn die diskreten Energien optischer Phononen mit dem Energie-Kontinuum elektronischer Übergänge überlappen.¹⁰⁸ Intrabandübergänge im Valenz- bzw. Leitungsband stellen derartige elektronischen Übergänge dar.¹⁰⁹ Die beobachtete Asymmetrie der LO-TO Phonon-Mode des Siliziums im Spektrum (iii) ist demnach auf eine veränderte Dotierung des Siliziums zurückzuführen. Diese Dotierung entstammt vermutlich dem Glassubstrat. Diese Beobachtung ist somit ein Hinweis darauf, dass die Graphenschicht potenzielle Akzeptoren wie zum Beispiel Bor aus dem Corning Eagle Borosilikatglas nicht zurückhält. Bor ist in diesem Glassubstrat in hohen Konzentrationen vorhanden.

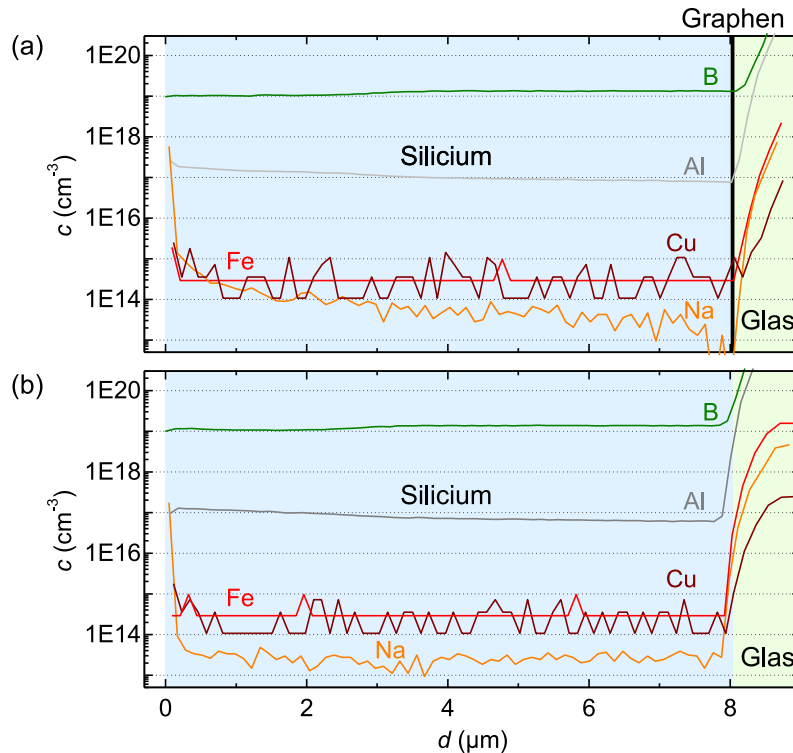


Abb. 2.22: SIMS-Experimente an Laser-kristallisierten Si-Schichten. In (a) sind die tiefenabhängigen SIMS-Konzentrationsprofile der Elemente B, Al, Na, Cu und Fe für einen Si/Graphen/Glas-Schichtstapel dargestellt. In (b) sind die tiefenabhängigen SIMS-Konzentrationsprofile von B, Al, Na, Cu und Fe im Si eines Graphen-freien Si/Glas-Schichtstapels gezeigt. Die Daten für B, Al, Na, Cu bzw. Fe sind grün, grau, orange, braun bzw. rot dargestellt.

Durch Vier-Spitzen-Leitfähigkeitsmessungen wurde gefunden, dass Laser-kristallisiertes, $10 \mu\text{m}$ dickes Si auf Graphen im Vergleich zu Elektronenstrahl-kristallisiertem, 300 nm dünnem Si auf Graphen leitfähig ist (Daten nicht gezeigt). Das ist ein weiterer, deutlicher Hinweis auf Dotierung durch Fremdatome aus dem Glassubstrat.

Um zu klären welche Elemente in welchen Konzentrationen und in welchen Bereichen der Laser-kristallisierten Si-Schicht vorhanden sind, wurden Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)-Experimente durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Probe mit geladenen Ionen, den sog. *Primärionen* beschossen und so geladene und ungeladene Teilchen aus ihr herausgeschlagen. Die geladenen Teilchen, die sog. *Sekundärionen*, werden detektiert. Dazu wird der Sekundärionenschwarm mit Hilfe eines angeschlossenen Massenspektrometers aufgetrennt und analysiert. Durch das Abtragen der Schicht ist es möglich, tiefenabhängige Informationen über die Zusammensetzung der Probe zu erhalten.

Zur Bestimmung der Barriereigenschaften von Graphen während der Laserkristallisation von Si auf Corning Eagle Borosilikatglas, wurde ein c-Si/Graphen/Glas-Schichtstapel, nach dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Verfahren, hergestellt. Zusätzlich wurde eine 10 nm dünne Au Schicht aufgedampft. Sie ver-

hindert das Aufladen der Probe während der SIMS-Messung. Zum Vergleich wurde ein zweiter Schichtstapel nach demselben Verfahren hergestellt, jedoch ohne die vergrabene Graphenschicht. Vor allem B, Al und Na sind in hohen Konzentrationen im Glas vorhanden. Neben ihrer hohen Beweglichkeit in geschmolzenem Si, sind B und Al auch typische Akzeptoren in Si-Halbleitern und daher bei den SIMS-Messungen von besonderer Bedeutung. Graphen wird auf Cu-Folie gewachsen, welche im Rahmen des Transferprozesses in wässriger FeCl_3 -Lösung aufgelöst wird. Das heißt, Cu und Fe sind im Graphenproduktionsprozess involviert. Ihre An- bzw. Abwesenheit im c-Si ist daher von gesondertem Interesse. Die Nachweisgrenzen (engl. *Detection limit*, DL) der Sekundärionen betragen bei Verwendung von O_2^+ -Primärionen $c_{\text{DL}}^{\text{B}} = 2 \times 10^{13}$, $c_{\text{DL}}^{\text{Al}} = 2 \times 10^{13}$, $c_{\text{DL}}^{\text{Na}} = 5 \times 10^{12}$, $c_{\text{DL}}^{\text{Cu}} = 2 \times 10^{14}$ bzw. $c_{\text{DL}}^{\text{Fe}} = 2 \times 10^{15} \text{ Atome cm}^{-3}$.

Die Ergebnisse der SIMS-Messungen von beiden vermessenen Schichtstapeln sind in Abb. 2.22 in Form von tiefenabhängigen Konzentrationsprofilen der Elemente B, Al, Na, Cu und Fe dargestellt. Abb. 2.22(a) zeigt diese Profile für den Graphen enthaltenden Schichtstapel. Es sind B, Al und Na mit zunehmender Tiefe in Konzentrationen von $c^{\text{B}} = 1.0 - 1.3 \times 10^{19}$, $c^{\text{Al}} = 1.8 - 0.8 \times 10^{17}$ bzw. $c^{\text{Na}} = 1.4 - 0.02 \times 10^{15} \text{ Atome cm}^{-3}$ nachzuweisen. Die Cu- und Fe-Konzentrationen liegen in der Nähe bzw. unterhalb ihrer Nachweisgrenzen. Abb. 2.22(b) stellt die Konzentrationsprofile für den Graphen-freien Schichtstapel dar. Es sind B, Al und Na mit zunehmender Tiefe in Konzentrationen von $c^{\text{B}} = 1.1 - 1.4 \times 10^{19}$, $c^{\text{Al}} = 1.3 - 0.6 \times 10^{17}$ bzw. $c^{\text{Na}} = 9.1 - 3.0 \times 10^{13} \text{ Atome cm}^{-3}$ vorhanden. Die Cu- und Fe-Konzentrationen liegen auch hier in der Nähe bzw. unterhalb ihrer Nachweisgrenzen. In beiden Schichtstapeln wechselt die Matrix in einer Tiefe von $d \approx 8 \mu\text{m}$ abrupt von c-Si zu Glas. Durch diese Änderung der abgetragenen Matrix, ist die Umrechnung der abgetragenen Atome in eine Schichtkonzentration fehlerhaft, denn der Anteil ionisierter Spezies am Gesamtteilchenstrom ist matrixspezifisch. Dieser sog. Matrixeffekt verursacht Artefakte wie zum Beispiel die in dieser Tiefe zu beobachtenden Konzentrationsanstiege beim Erreichen des Si/Graphen/Glas- bzw. Si/Glas-Interfaces. Ein ähnlicher Effekt tritt zu Beginn der Messung auf. Die Rate des Abtrags ist noch nicht konstant, dadurch ist die Umrechnung in eine Abtragtiefe fehlerhaft.

In beiden Proben sind die im Glas enthaltenen Elemente B, Al und Na auch in der Si-Schicht vorhanden. Einlagiges Graphen fungiert demnach bei der Flüssigphasenlaserkristallisation von Si nicht als Diffusionsbarriere für diese Elemente. Auffallend ist jedoch die Tatsache, dass die Konzentrationen der Elemente über die Si-Schichtdicke nicht konstant sind. Sie werden mit zunehmender Abtragtiefe in beiden Proben kleiner. Bor zeigt einen entgegengesetzten Zusammenhang. Im Falle von Bor ist ein leichter Konzentrationsanstieg mit zunehmender Abtragtiefe zu beobachten. Dieses Verhalten könnte auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der Elemente in flüssigem Si, sowie dem Rekristallisationsverhalten des Siliziums zurückzuführen sein. Auf diese Zusammenhänge wird in Abschnitt 3.3.3 ausführlich eingegangen.

Die Cu- und Fe-Konzentrationen liegen unterhalb ihrer Nachweisgrenze. Demnach ist das Si im Si/Graphen/Glas-Schichtstapel nicht signifikant durch Cu- oder Fe-Restatome aus dem Wachstums- bzw. Transferprozess kontaminiert.

2.3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Herstellung von Graphen in Form kleiner Grapheneinkristalle, aber auch in Form von großflächigen Graphenschichten gelang. Das natürliche Graphen wurde als Referenzmaterial eingesetzt. Die Herstellung des großflächigen Graphens erfolgte mit Hilfe eines CVD-Prozesses auf Cu. Weiterhin wurde gezeigt, dass ein Transferprozess entwickelt und zum Transfer dieser Schichten auf beliebige Substrate erfolgreich eingesetzt wurde. Die erhaltenen Graphenschichten wiesen eine Transmission von $T(550\text{ nm}) = 97.6\%$ auf. Mit Hilfe von NEXAFS- und XPS-Messungen wurde die Struktur des Graphens charakterisiert und eine verbesserte Reinheit dokumentiert.

Auch wurde gezeigt, dass Verspannung in großflächigem Graphen schrittweise in zwei unterschiedlichen Teilprozessen relaxiert. Mit Hilfe von Raman-Messungen wurde herausgefunden, dass kompressive, biaxiale Verspannung im Graphen schrittweise während des Transferprozesses abgebaut wird und das übertragene Graphen restverspannt ist. Durch AFM-Untersuchungen der Cu-Oberfläche wurde belegt, dass der Abbau von Verspannung für eine Restrukturierung dieser Oberfläche und die Ausbildung von Graphenfalten verantwortlich ist. Die Kombination von EBSD- und AFM-Untersuchungen an unvollständig mit Graphen bedeckten Cu-Substratoberflächen belegte, dass die bei der Oberflächenrestrukturierung gebildeten Rillen eine ausgeprägte Abhängigkeit ihrer Normalen von der unterliegenden Cu-Kristallausrichtung aufweisen. Mit Hilfe von EDX-Untersuchungen partikulärer Nukleationskeime wurde erstmals deren Zusammensetzung bestimmt. Bei diesen Partikeln handelt es sich um SiO_2 -Partikel.

Weiterhin wurden die hergestellten Graphenschichten hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften charakterisiert. Dazu wurden $8 \times 8\text{ mm}^2$ große, unbedeckte Schichten mit Hilfe von Hall-Experimenten vermessen. Es wurde eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $2070\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ gefunden. Löcher stellen die Majoritätsladungsträger dar. Mit Hilfe von Raman-Experimenten wurde gezeigt, dass die Struktur dieser Graphenschichten nach Elektronenstrahldepositions- und Elektronenstrahlkristallisationsprozessen von 300 nm dicken Si-Schichten erhalten bleibt. Weiterhin wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten und -konzentrationen von $190\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ bzw. $2.7 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ für das so vergrabene Graphen ermittelt. Auch wurde mit Hilfe von Raman-Experimenten demonstriert, dass die Grundstruktur von Graphen auch nach einem vollständigen Aufschmelzen einer 10 μm dicken Si-Deckschicht im Rahmen eines Laser-Kristallisationsprozesses erhalten bleibt. SIMS-Experimente zur Ermittlung der Barriereigenschaften der so vergrabenen Graphenschichten haben gezeigt, dass einlagiges, großflächiges Graphen keine Dif-

fusionsbarriere für Fremdatome aus dem Borosilikatglas während dieses Prozesses darstellt. Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, dass Graphen als vergrabener, elektrischer Kontakt unter a-Si oder poly-Si fungieren kann.

3 Diskussion

Graphen besitzt neben seiner zweidimensionalen Struktur einzigartige Eigenschaften.¹¹⁰ Dazu zählen unter anderem eine auf die fundamentale Feinstrukturkonstante α zurückzuführende Absorption von $A \approx 2.3\%$ ¹⁶. Weiterhin weist Graphen das höchste Elastizitätsmodul aller bisher bekannten Materialien von $E = 1.0 \text{ TPa}$ auf.¹¹¹ Graphen wird aufgrund dessen oft als *stärkste, jemals gemessene Material* bezeichnet. Eine aus dem pseudo-relativistischen Verhalten seiner quasi-masselosen Ladungsträger resultierende Ladungsträgerbeweglichkeit von mehr als $\mu > 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,¹¹ sowie die enorme Wärmeleitfähigkeit von $\kappa \approx 5 \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ¹¹² sind weitere dieser einzigartigen Eigenschaften. Sie sind es, die einige rund um Graphen beobachteten physikalischen Effekte bestimmen. Das gilt auch für die im vergangenen Kapitel beschriebenen und in diesem Kapitel diskutierten Experimente. Nachdem einige Eigenschaften von Graphen aus seiner Struktur abgeleitet wurden wird gezeigt, wie eine Kohlenstoffmonolage trotz geringer Absorption visualisiert werden kann. Nach der Diskussion ausgewählter Phononen-Moden im Raman-Spektrum von Graphen werden verspannungsinduzierte Effekte erläutert und quantifiziert. Die quasi-masselosen Ladungsträger im Graphen bestimmen seine elektrischen Eigenschaften. Diese Eigenschaften werden im vorletzten Abschnitt für unbedecktes, aber auch vergrabenes Graphen dargelegt. Zuletzt werden die Barriereigenschaften von Graphen charakterisiert. Es wird gezeigt, dass die außergewöhnlich hohe Wärmeleitfähigkeit von Graphen einen Einfluss auf den Si-Kristallisationsprozess und somit letztlich auf die Konzentrationsverteilung von Fremdatomen in kristallisierten Si-Deckschichten hat.

3.1 Von einfacher Struktur zu außergewöhnlichen Eigenschaften

Graphen ist ein planares Kohlenstoffallotrop, dessen Atome in einem zweidimensionalen Kristallgitter hexagonal angeordnet sind. Seine Struktur wird daher mit der von Bienenwaben verglichen. Die C=C Bindungslänge im Graphen ist zwischen allen C-Atomen gleich und beträgt $a = 1.42 \text{ \AA}$. Abb. 3.1(a) stellt einen Ausschnitt des Graphengitters im realen Raum schematisch dar. Die Gitteratome im Graphen sind nicht äquivalent. Das im realen Raum durch die primitiven Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannte Bravais-Gitter schließt eine zweiatomige Basis ein. Die beiden nicht-äquivalenten Atome der Einheitszelle sind mit A und B gekennzeichnet. Beide bilden jeweils ein blaues (A) bzw. rotes (B) Untergitter. Die Gitterkonstante beider Untergitter ist äquivalent und beträgt $|\vec{a}_{1,2}| = a \cdot \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$. Das im k-Raum dargestellte

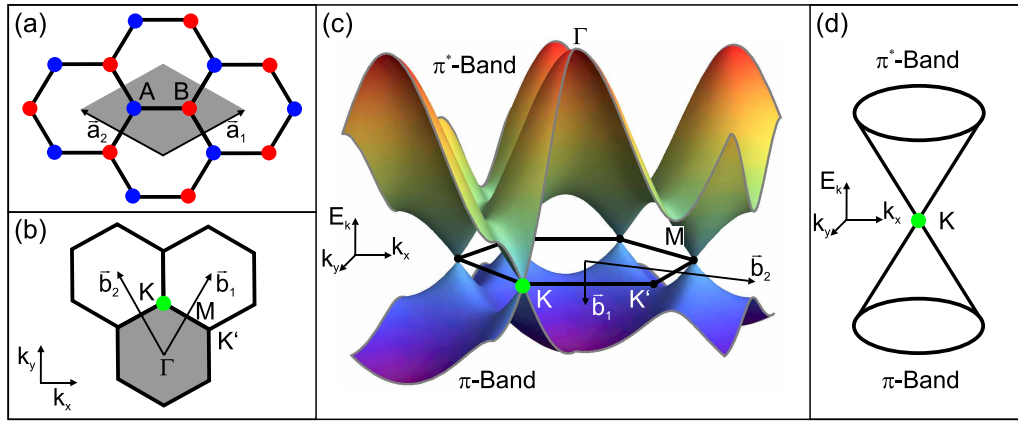


Abb. 3.1: Schematische Darstellungen der Struktur sowie der elektronischen Struktur von Graphen. Ausschnitt des Graphengitters im realen Raum (a). Nicht-äquivalente Atome A und B sind Blau bzw. Rot. $\vec{a}_{1,2}$ sind Gittervektoren der grau gekennzeichneten Einheitszelle mit zweiatomiger Basis. In (b) ist das Graphengitter im inversen Raum dargestellt. Die erste Brillouin-Zone ist grau markiert. K, K', M und Γ , bzw. $\vec{b}_{1,2}$ stellen Haupthochsymmetriepunkte bzw. Gittervektoren dar. (c) zeigt einen Strukturausschnitt der π - und π^* -Bänder in der ersten Brillouin-Zone. (d) zeigt beispielhaft einen Dirac-Kegel in der Nähe eines K-Punktes. Die grünen Markierungen kennzeichnen Dirac- bzw. K-Punkte. Die Bandstruktur wurde mit Hilfe des Wolfram CDF Players erstellt.¹¹⁵

Graphengitter ist ebenfalls hexagonal (Abb. 3.1(b)). Die erste Brillouin-Zone besitzt mit K, K', M und Γ vier Haupthochsymmetriepunkte. Sie ist in der Darstellung des Graphengitters im realen und in der Darstellung des Graphengitters im inversen Raum jeweils grau gekennzeichnet. Die Eckpunkte der hexagonalen Brillouin-Zone sind auch hier nicht äquivalent. Zwei Eckpunkte sind voneinander verschieden, sie sind mit K bzw. K' gekennzeichnet. Der M-Punkt teilt die Verbindungslinie beider K-Punkte in zwei gleich lange Hälften. Der Γ -Punkt repräsentiert das Zentrum der Brillouin-Zone. Die Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 stellen die Basisvektoren des reziproken Gitters dar.^{10,113,114} Der K-Punkt ist grün gekennzeichnet.

In Graphen bilden drei sp^2 -hybridisierte Orbitale des Kohlenstoffs durch konstruktive Überlappung drei planare σ -Bindungen mit 120° -Symmetrie. Die senkrecht aus dieser so aufgespannten Ebene herausragenden p_z -Orbitale formen die π -Bindungen in Graphen. Die Elektronen dieser Bindungen sind delokalisiert und begründen eine Vielzahl der außergewöhnlichen Eigenschaften des Graphens. Die Elektronen-Dispersionsrelation dieser π -Elektronen ist für einen Ausschnitt der zweidimensionalen, ersten Brillouin-Zone in Abb. 3.1(c) schematisch dargestellt. Sie lässt sich mit dem Tight-Binding-Modell berechnen.¹¹⁶ Die π -Bänder sind farbig dargestellt. Die bindenden π -Orbitale bilden das Valenz- und die antibindenden π^* -Orbitale das Leitungsband. Ersteres ist im Falle von undotiertem Graphen vollständig gefüllt. Das π^* -Band ist unbesetzt. Die Fermi-Energie verläuft somit genau durch den Dirac-Punkt. Beide Bänder weisen über einen ausgedehnten Teil der Brillouin-Zone eine

Bandlücke auf. Ausnahmen bilden jeweils die drei K- bzw. K'-Punkte. An diesen Hochsymmetriepunkten berühren sich Valenz- und Leitungsband. Die Zustandsdichte an diesen Punkten ist jedoch sehr gering. Aus diesem Grund wird Graphen auch als *Halbleiter mit verschwindender Bandlücke* bezeichnet. Zur Verdeutlichung ist auch hier ein ausgewählter K-Punkt grün markiert. In der Nähe dieser Punkte weisen die Bänder eine lineare Dispersionsrelation auf. Die Abhängigkeit der Energie E vom Impuls k ergibt sich zu^{10,116}

$$E^{\pm}(k) = \pm \hbar \nu_F |k|, \quad (3.1)$$

wobei \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und ν_F die Fermi-Geschwindigkeit darstellen. Die Fermi-Geschwindigkeit der π -Elektronen ergibt sich zu

$$\nu_F = \frac{\sqrt{3} \gamma_0 |\vec{a}|}{2 \hbar} \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}, \quad (3.2)$$

wobei γ_0 das Tunnelmatrizelement und $|\vec{a}| = 1.42 \text{ \AA}$ den C-C-Abstand darstellen. γ_0 wird durch das atomare Potential des aus den Untergittern A und B bestehenden Graphen-Gitters bestimmt. Es stammt aus dem Tight-Binding-Ansatz. Das besondere ist, dass Gleichung (3.1) die Lösung des Eigenwertproblems im Falle der masselosen Dirac-Hamilton-Funktion darstellt.¹¹⁷ Die Elektronen im Graphen sind in der Nähe des Dirac-Punktes quasi masselos.⁸ Abb. 3.1(d) zeigt schematisch einen Ausschnitt der Bänder um den K-Punkt. Die Bänder sind dort symmetrisch und werden als Dirac-Kegel bezeichnet. Die Dirac-Punkte fallen in der Brillouin-Zone des inversen Raumes mit den K- bzw. K'-Punkten zusammen und sind daher ebenfalls grün gekennzeichnet. Mit diesem vergleichsweise einfachen Modell lassen sich durch Anregungen im Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums verursachte Effekte verblüffend präzise erklären. Dies gilt zum Beispiel für Raman-Spektren ein- bzw. mehrlagiger Graphenschichten, wie sie im übernächsten Abschnitt diskutiert werden. Die speziellen Eigenschaften von Graphen sind nicht nur dadurch bedingt, dass es seine Elektronen in nur zwei Dimensionen lokalisiert, sondern werden auch von der geringen Zustandsdichte in der Nähe der Dirac-Punkte bestimmt. Sie sorgt dafür, dass die Fermi-Energie des Graphens signifikant durch eine geringe Veränderung der Ladungsträgerdichte verschoben wird.¹¹⁸ Struktur und Eigenschaften des Graphens sind äußerst eng miteinander verknüpft. Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, resultiert das eine aus dem anderen. Das bedeutet aber auch, dass sich die Eigenschaften von Graphen ändern, ändert man seine Struktur.¹¹⁹ Diese Überlegung schließt die Unterschiede, aber auch die Gemeinsamkeiten von natürlichem und großflächigem Graphen ein. Es gilt zu klären, wann beide „Graphenarten“ miteinander vergleichbar sind und wann gerade nicht.

3.1.1 Visualisierung einer Kohlenstoffmonolage

Seit mehreren hundert Jahren verwenden Menschen Bleistifte mit Graphitminen zum Zeichnen und Schreiben.¹²⁰ Beim Schreibvorgang wird die ausgeprägte Anisotropie des Graphitkristalls ausgenutzt.¹²¹ Die C-Atome sind innerhalb der Basalebenen kovalent gebunden. Diese Bindung ist stärker, als die zweier benachbarter Basalebenen, welche durch van-der-Waals-Kräfte untereinander gebunden sind. Beim Schreibvorgang lösen sich diese Schichten leicht voneinander. Dabei bleiben Schichtstapel, aber auch einzelne Basalebenen, das heißt Graphen auf dem Papier zurück.¹ Graphen wurde demnach schon milliardenfach hergestellt. Es wurde nur bis zum Jahre 2004 nicht beobachtet.² Zuvor gelang es zwar, dünne Kohlenstoffschichten gezielt herzustellen,¹²² nicht aber eine einzelne Basalebene zu isolieren. Zur flächendeckenden Untersuchung einer durch einen Schreibprozess mit dünnen Kohlenstoffschichten bedeckten Probe fehlten zudem geeignete Methoden. AFM-Experimente wären zwar denkbar, sind jedoch mit einem zu hohen Zeitaufwand für die Untersuchung großer Flächen verbunden. Es musste eine Methode gefunden werden, die eine Identifizierung einlagiger Graphenschichten ermöglicht. Dies gelang mit Hilfe von SiO₂ bedeckten Si-Wafern. Die Farbe solcher Wafer hängt stark von der SiO₂-Schichtdicke ab.¹²³ Beträgt die Schichtdicke $d_{\text{SiO}_2} = 300 \text{ nm}$, erscheint der Wafer blau-violett. Dünne Graphit- bzw. Graphenschichtstapel selbst sind ab einer Schichtdicke $d_G < 50 \text{ nm}$ transparent für Licht im sichtbaren Spektralbereich. Durch Aufbringen dieser Schichten auf einen SiO₂ beschichteten Si-Wafer wird dessen optische Dicke erhöht und seine Interferenzfarbe blauverschoben.² Auf diese Art und Weise können dünne Graphenschichten nicht nur sichtbar gemacht werden, auch eine Unterscheidung ihrer Schichtdicke bzw. Lagenanzahl ist so realisierbar. Mit Hilfe eines einfachen optischen Mikroskops ist es so möglich, selbst einlagiges Graphen mit bloßem Auge zu erkennen.

Die Erhöhung des Kontrastes durch das Aufbringen von Graphen ist abhängig von der Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichtes und von der SiO₂-Schichtdicke d_{SiO_2} .¹²⁴ Nur durch eine optimale Abstimmung beider Parameter gelingt es, eine Kohlenstoffmonolage sichtbar zu machen. Das optische Verhalten eines Graphen/SiO₂/Si-Schichtstapels kann mit Hilfe der fresnelschen Formeln für unterschiedliche SiO₂-Schichtdicken d_{SiO_2} und unterschiedliche Wellenlängen λ berechnet werden. In Abb. 3.2(a) sind die berechneten Kontrastwerte in einem Farbdia-gramm dargestellt. Diese Abbildung wurde zum Teil aus Ref. 124 übernommen. Aus ihr geht hervor, dass im sichtbaren Spektralbereich für SiO₂-Schichtdicken von $d_{\text{SiO}_2} = 0\text{-}350 \text{ nm}$ zwei Bereiche maximalen Kontrastes existieren. Das menschliche Auge weist im grünen Bereich um $\lambda = 550 \text{ nm}$ die höchste Empfindlichkeit auf. Die Auswertung der Abb. 3.2(a) ergibt, dass es daher sinnvoll ist, eine SiO₂-Schichtdicke von $d_{\text{SiO}_2} \approx 300 \text{ nm}$ zu wählen. Aus der Verwendung dieser Schichtdicke resultiert ein hoher, berechneter Wert für den Kontrast im Bereich von $\lambda = 550 \text{ nm}$. Aus

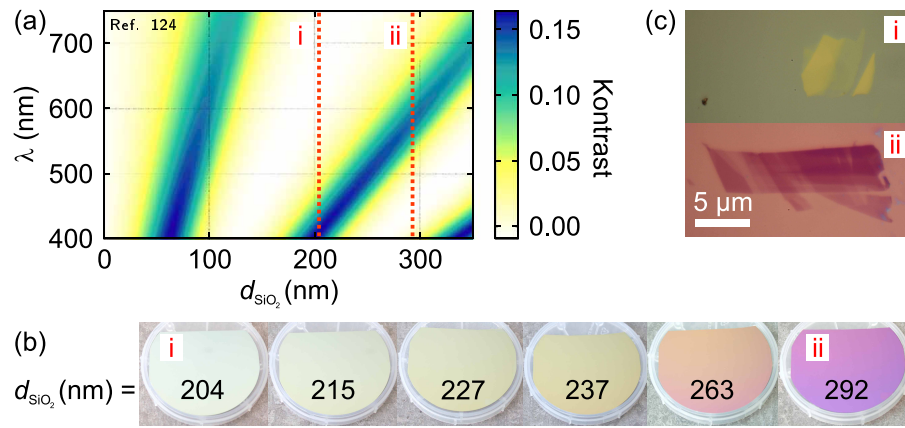


Abb. 3.2: Untersuchungen zur optimalen SiO₂-Schichtdicke bei Verwendung eines SiO₂/Si-Wafers zur Visualisierung von Graphen (a). Das Farbdigramm zeigt den berechneten Kontrast in Abhängigkeit der Wellenlänge λ und der SiO₂-Schichtdicke d_{SiO_2} . Die Abbildung wurde teilweise aus Ref. 124 übernommen. In (b) sind SiO₂/Si-Wafer mit unterschiedlichen SiO₂-Schichtdicken gezeigt. Die jeweilige Schichtdicke d_{SiO_2} ist ebenfalls angegeben. In (c) sind Grapheneinkristalle auf SiO₂/Si-Wafer unterschiedlicher SiO₂-Schichtdicke gezeigt. (i) und (ii) kennzeichnen ungeeignete bzw. geeignete SiO₂-Schichtdicken.

Abb. 3.2(a) geht jedoch auch hervor, dass sich eine weitere SiO₂-Schichtdicke eignet um Graphen sichtbar zu machen. Dieses zweite Optimum liegt bei $d_{\text{SiO}_2} \approx 90$ nm und ist daher einfacher herstellbar. Neben der Verwendung dieser SiO₂-Schichtdicke ist es weiterhin möglich, den Kontrast durch Kippen der Probe zu erhöhen.¹²⁵ In Abb. 3.2(b) sind zur Veranschaulichung die Interferenzfarben von SiO₂ beschichteten Si-Wafern gezeigt. Von links nach rechts betragen die SiO₂-Schichtdicken $d_{\text{SiO}_2} = 204, 215, 227, 237, 263$ bzw. 292 nm. Die Farbänderung der Wafer mit der SiO₂-Schichtdicke ist mit bloßem Auge erkennbar. Zur Verdeutlichung des beschriebenen Einflusses der SiO₂-Schichtdicke auf den Kontrast, wurde Graphen mittels MMC aus HOPG auf zwei Si-Proben mit unterschiedlicher SiO₂-Schichtdicke aufgebracht. Abb. 3.2(c) zeigt Mikroskopaufnahmen beider Proben. Die aufgebrachten Graphenschichten haben lediglich eine Ausdehnung von wenigen Mikrometern. Im Falle der mit (i) gekennzeichneten Probe wurde ein SiO₂/Si-Wafer mit einer SiO₂-Schichtdicke von $d_{\text{SiO}_2} = 204$ nm verwendet. Die SiO₂-Schichtdicke der mit (ii) gekennzeichneten Probe beträgt $d_{\text{SiO}_2} = 292$ nm. Auf beiden Proben ist die erwartete Blauverschiebung durch das Graphen deutlich zu erkennen. Jedoch nur im Falle der mit (ii) gekennzeichneten Schichtkonfiguration ist der Kontrast derart hoch, dass er sogar eine Unterscheidung der Lageanzahl mit bloßem Auge und somit auch die Identifikation von einlagigem Graphen zulässt. Dieses Ergebnis stimmt hervorragend mit den berechneten und in Abb. 3.2(a) gekennzeichneten Kontrastverhältnissen dieser Schichtkonfigurationen überein. Kontrastmessungen an derart präparierten Proben können zur Bestimmung der Graphenlagenzahl herangezogen werden. Bei Verwendung der optimalen SiO₂-Schichtdicke von $d_{\text{SiO}_2} = 90$ bzw. 300 nm ist es

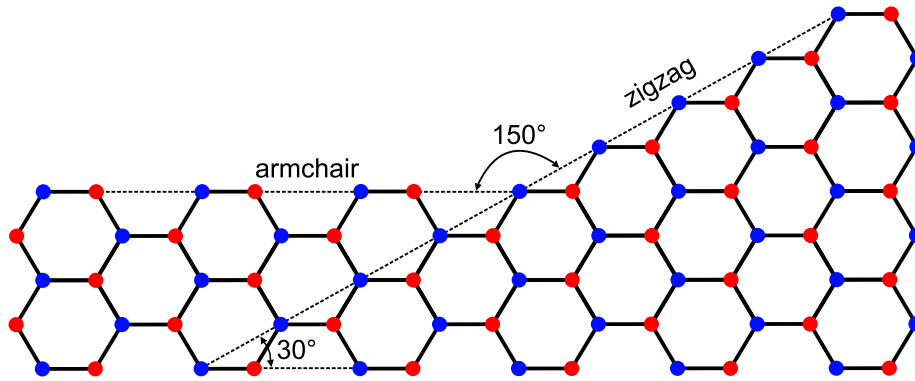


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Graphenstruktur. Die beiden unterschiedlichen Kantentypen werden als zigzag- bzw. armchair-Kanten bezeichnet. Die Winkel zwischen beiden Kantentypen sind beispielhaft angegeben. Die inäquivalenten Atome der zweiatomigen Basis von Graphen sind blau bzw. rot gekennzeichnet.

möglich, durch Messung des Kontrastes neben bzw. auf der Graphenschicht, die Lagenzahl einzelner Bereiche zu bestimmen. Dieses Verfahren ist sowohl auf natürliches Graphen,¹²⁴ als auch auf chemisch abgeschiedenes Graphen anwendbar.^{23,126} Auch in dieser Arbeit wurde die Lagenzahl verschiedener Bereiche natürlichen Graphens (vgl. Abb. 2.2(a)) mit Hilfe von Kontrastmessungen bestimmt (Daten nicht gezeigt). Die untersuchte Probe ist mit der in Abb. 3.2(c) gezeigten, mit (i) gekennzeichneten Probe vergleichbar. Auch die einlagige Natur des in dieser Arbeit hergestellten Graphens wurde auf diese Art bestimmt (Daten nicht gezeigt). Dazu wurde eine Probe herangezogen, welche mit der in Abb. 2.4(b) gezeigten vergleichbar ist. Die Ergebnisse der Transmissions- und Raman-Messungen wurden damit untermauert.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich SiO_2/Si -Wafer mit einer SiO_2 -Schichtdicke von $d_{\text{SiO}_2} \approx 300 \text{ nm}$ zur Visualisierung von Graphen verwendet. Die in den Abb. 2.1-2.4 dargestellten Graphenschichten wurden auf diese Art und Weise sichtbar gemacht. Beim Betrachten der in Abb. 2.1 dargestellten Schichten wird deutlich, dass die Kanten von Graphen 30° oder einem Vielfachen dieses Winkels zueinander verkippt sind. Wie bei einer Vielzahl der Eigenschaften von Graphen, lässt sich auch diese Beobachtung direkt aus seiner Struktur ableiten. Abb. 3.3 verdeutlicht durch eine einfache Anordnung von Hexagonen die beiden Kantenstrukturgrundtypen des Graphens. Bei diesen zwei Typen handelt es sich um die zigzag- und die armchair-Kante. Es ist sofort ersichtlich, dass sich beide um Winkel von 30° , 90° bzw. 150° unterscheiden. Die Winkel 60° und 120° überführen die beiden Kantentypen jeweils in sich selbst. Demnach handelt es sich bei den in Abb. 2.1 beobachteten Bruchkanten ausschließlich um zigzag- bzw. armchair-Kanten. Dieses Phänomen war vor der Isolierung von einlagigem Graphen bereits im Falle von HOPG-Bruchkanten bekannt.¹²⁷ Die Bruchrichtung in Graphen hängt von der Energie ab, die aufgebracht werden muss, um die Kohlenstoffbindungen innerhalb des Graphengitters entlang dieser Trajektorie zu brechen. Wird Graphen verspannt, bricht es entlang

der Bruchrichtung des geringsten Energieaufwandes. Dieser Vorgang ist abhängig vom Winkel der Verspannung. Für die meisten Winkel ist entweder ein Brechen entlang der zigzag-Kante oder entlang der armchair-Kante bevorzugt. Lediglich in einem engen Winkelfenster tritt eine Mischung beider Kantentypen auf.³³ Dies erklärt den beobachteten hohen Anteil an zigzag- und armchair-Kanten in Graphen. Umgekehrt gilt das auch für die Formation von Kanten in Graphen. Die Bildung von zigzag- bzw. armchair-Kanten ist deutlich bevorzugt.¹²⁸ In Abb. 3.3 sind die inäquivalenten Atome der zweiatomigen Basis der Grapheneinheitszelle blau bzw. rot gekennzeichnet. Es ist leicht zu erkennen, dass zigzag-Kanten aus einem Atom dieser Basis, armchair-Kanten jedoch aus beiden Basisatomen bestehen. Diese Tatsache hat direkte Konsequenzen für die Schwingungssektroskopie an diesen Defekten. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie ist es möglich, zigzag- und armchair-Kanten voneinander zu unterscheiden. Wie im folgenden Abschnitt 3.1.2 näher erläutert wird, sind Defekte im Graphengitter in einen Streuprozess zweiter Ordnung involviert, welcher zum Auftreten der D Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphen führt. Ein Photon regt dabei in der Nähe des K-Punktes der Brillouin-Zone von Graphen einen Elektronenübergang in das Leitungsband an. Das Elektron wird elastisch an einem Defekt in den benachbarten K'-Punkt gestreut. In einem zweiten Streuprozess wird es dort erneut, jedoch diesmal inelastisch an einem Gitter-Phonon, gestreut. Der Raman-Streuprozess findet nur unter Erhalt des Gesamtimpulses statt. Auf Grund von Symmetrie wird diese Voraussetzung jedoch nur durch die Streuung an Armchair-Kanten erfüllt. Die Intensität der D Phonon-Mode im Raman-Spektrum einer Armchair-Kante ist daher im Vergleich zum Spektrum einer Zigzag-Kante deutlich erhöht.¹²⁹

3.1.2 Raman-Spektroskopie an Graphen

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von Licht, dem Raman-Effekt.¹³⁰ Photonen streuen an Materie, gewinnen oder verlieren charakteristische Energiebeträge und werden damit zur Sonde für die Eigenschaften der Materie. Zur Durchführung derartiger Experimente werden brillante und monochrome Lichtquellen benötigt. Laser sind daher besonders geeignet. Photonen mit der Energie E_L und dem Impuls k_L werden an einer Probe gestreut. Ihre elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Werden die Photonen jedoch inelastisch gestreut, verlieren oder gewinnen sie an Energie. Sie haben dann eine andere Energie E_S und einen anderen Impuls k_S . Auf Grund der Energie- und Impulserhaltung gilt für sie $E_S = E_L \pm E_q$ sowie $k_S = k_L \pm q$, wobei E_q und q die Änderung der Energie sowie des Impulses durch die Streuung an der Materie darstellen. In einem Raman-Spektrometer werden die gestreuten Photonen mit Hilfe eines Monochromators nach Energie selektiert und anschließend detektiert. Man erhält das charakteristische Raman-Spektrum der Materie. In Festkörpern findet die Streuung an Phononen, das heißt an Schwingungen des Kristallgitters statt. E_q und q können

in diesem Fall als Energie und Impuls der erzeugten bzw. vernichteten Phononen interpretiert werden.¹¹³

Die Raman-Spektroskopie an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffallotropen hat eine lange Tradition. Bereits 1947 wurden in einer theoretischen Arbeit von Wallace¹¹⁶ die Bandstrukturen von Graphit, aber auch Graphen unter Verwendung des Tight-Binding-Ansatzes berechnet. Das erste Raman-Spektrum von Graphit wurde 1970,¹³¹ das von Kohlenstoffnanoröhren (engl. *Carbon Nanotubes*, CNT) unmittelbar nach ihrer Entdeckung im Jahre 1994 veröffentlicht.¹³² In diesen Arbeiten konnten die Berechnungen von Wallace experimentell überprüft werden. In der Folge entstand die Nomenklatur und manifestierte sich das Verständnis für die charakteristischen Phononen-Moden von Kohlenstoffallotropen. Beispielsweise wird die D Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphit Defekten im Graphitkristallgitter zugeschrieben und daher mit D gekennzeichnet. Die 2D Mode tritt auf Grund ihres im Folgenden beschriebenen, zugrundeliegenden Streuprozesses bei der doppelten Frequenz im Graphit-Spektrum auf und wird daher mit $2D$ gekennzeichnet. Da jedoch kein Gitterdefekt im zugrundeliegenden Streuprozess involviert ist, ist diese Kennzeichnung irreführend. Diese Phonon-Mode wird daher auch als G' Phonon-Mode bezeichnet.⁴³ An dieser Stelle sei angemerkt, dass Signale, welche im Raman-Spektrum von Graphen auftreten und Graphengitterschwingungen gleichermaßen als *Phononen* bezeichnet werden. In dieser Arbeit tragen Raman-Signale daher den Zusatz *Moden*, um eine Verwechslung auszuschließen. Nach der Entdeckung von Graphen musste die bereits vorhandene Sachkenntnis lediglich ein weiteres Mal überprüft und auf das neue Allotrop angewendet werden.³⁵ Die Raman-Spektroskopie gewährleistet im Falle von Graphen Zugang zu einer Vielzahl von Informationen. Raman-Spektren dieses Materials geben beispielsweise Auskunft über die Bandlücke, Dotierung, Defekte oder andere Störungen im Kristall, Struktur der Kanten (zigzag oder armchair), Lagenzahl und Verspannungen.^{43,113} Vor allem Lagenzahl, Defekte und Verspannungen sind in dieser Arbeit von besonderem Interesse.

Das Raman-Spektrum von einlagigem, defektfreiem Graphen weist zwei besonders intensive Phononen-Moden auf. Dabei handelt es sich um die G Phonon-Mode bei $\nu_G \approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ und die 2D Phonon-Mode bei $\nu_{2D} \approx 2700 \text{ cm}^{-1}$, bei Verwendung eines Lasers mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_L = 514 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 2.2(b)). Zur Veranschaulichung der physikalischen Hintergründe dieser Moden ist in Abb. 3.4(a) die Phononen-Dispersionsrelation von Graphen für die erste Brillouin-Zone gezeigt. Diese Abbildung wurde zum Teil aus Ref. 133 übernommen. Diese Phononen-Dispersionsrelation wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Auf Grund der zweiatomigen Basis des Graphenkristallgitters beinhaltet sie sechs Phononen-Zweige, jeweils drei optische (O) und drei akustische (A). Entsprechend ihrer Schwingungsrichtung im Bezug auf benachbarte Kohlenstoffatome unterscheidet man longitudinale (L) und transversale (T) Schwingungen. In Graphen existie-

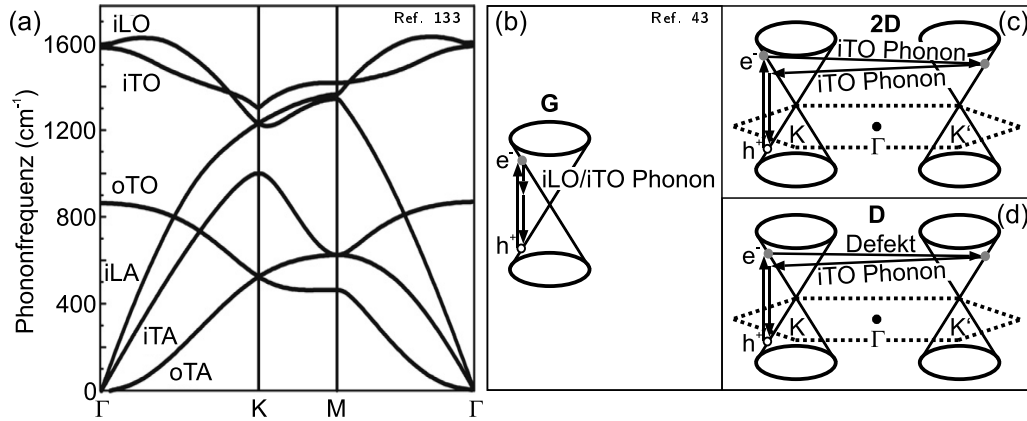


Abb. 3.4: Phonon-Dispersionsrelation von Graphen mit den Phonon-Zweigen oTA, iTA, iLA, oTO, iTO und iLO (a). Die Dispersionsrelation wurde mit Hilfe von DFT berechnet und ist teilweise aus Ref. 133 übernommen. In (b) ist der Streuprozess erster Ordnung an einem iLO/iTO Phonon zur Erzeugung der G Phonon-Mode schematisch dargestellt. (c) zeigt einen Streuprozess zweiter Ordnung an zwei iTO Phononen zur Erzeugung der 2D Phonon-Mode schematisch. In (d) ist der Streuprozess zweiter Ordnung an einem Defekt und einem iTO Phonon zur Erzeugung der D Phonon-Mode schematisch gezeigt. (b)-(d) sind zum Teil übernommen aus Ref. 43.

ren zwei longitudinale und vier transversale Schwingungen. Die dritte und letzte Unterscheidung betrifft die Schwingung im Bezug auf die zweidimensionale Ebene des Graphens. Schwingen die C-Atome aus der Ebene heraus (engl. *out of plane*), werden ihre Phononen-Zweige mit o gekennzeichnet. Von ihnen existieren im Falle von Graphen zwei. Die übrigen vier Phononen-Zweige in der Ebene schwingen der C-Atome sind mit i (engl. *in plane*) gekennzeichnet. Zusammengefasst ergeben sich die sechs Phononen-Zweige oTA, iTA, iLA, oTO, iTO und iLO. Die optischen Phononen-Zweige iLO und iTO sind in der Nähe des Zentrums der Brillouin-Zone, dem Γ -Punkt, entartet. Sie werden den, in der Ebene gegeneinander schwingenden, Untergittern A und B zugeordnet. Auf Grund gruppentheoretischer Symmetrieforderungen sind lediglich diese beiden Phononen Raman-aktiv.⁴³ Die bereits erwähnten, besonders intensiven G und 2D Phononen-Moden im Raman-Spektrum von einlagigem Graphen entstammen Raman-Streuprozessen erster, bzw. zweiter Ordnung. Die Prozesse sind in Abb. 3.4(b) und (c) schematisch dargestellt. Beide Abbildungen wurden zum Teil aus Ref. 43 übernommen.

Die G Phonon-Mode wird einem Streuprozess erster Ordnung in der Nähe des Γ -Punktes zugeordnet. Ihre Frequenz ändert sich nicht mit der Anregungswellenlänge. Sie ist nicht dispersiv. Da Graphen keine Bandlücke besitzt, existiert immer ein Elektron mit dem Wellenvektor k für jede Laser-Energie E_L welches dem Zusammenhang $E_L = E^{LB}(k) - E^{VB}(k)$ genügt. Die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares ist somit in einem weiten Spektralbereich wellenlängenunabhängig. Nach der Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares wird das Elektron an

den entarteten iLO/iTO Phononen gestreut. Anschließend rekombiniert es. Die für diesen Streuprozess am Γ -Punkt laut Phonon-Dispersionsrelation erwartete Phonon-Frequenz beträgt $\nu_{\text{iLO/iTO}}^{\Gamma} \approx 1580 \text{ cm}^{-1}$. Sie stimmt mit der im Raman-Spektrum beobachteten Frequenz der G Phonon-Mode $\nu_{\text{G}} \approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ überein.

Die 2D Phonon-Mode wird einem Streuprozess zweiter Ordnung in der Nähe des K-Punktes zugeordnet. Dieser Prozess ist schematisch in Abb. 3.4(b) gezeigt. Sie ist dispersiv. Nach der Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares wird das Elektron an einem iTO Phonon in die Nähe des benachbarten K-Punktes gestreut. An einem weiteren iTO Phonon wird es zurück in die Nähe seines ursprünglichen K-Punktes gestreut und rekombiniert dort. Laut Phonon-Dispersionsrelation beträgt die Phonon-Frequenz eines iTO Phonons $\nu_{\text{iTO}}^{\text{K}} \approx 1350 \text{ cm}^{-1}$. Da es sich bei dem Streuprozess jedoch um einen Streuprozess zweiter Ordnung unter Beteiligung zweier iTO Phononen handelt, erscheint die 2D Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphen bei $\nu_{2\text{D}} \approx 2700 \text{ cm}^{-1}$, das heißt bei der doppelten Phonon-Frequenz des iTO Phonons am K-Punkt, $\nu_{\text{iTO}}^{\text{K}}$. Wie erwähnt, ist die 2D Phonon-Mode dispersiv. Ihre Frequenz ändert sich mit der Anregungswellenlänge λ .¹³⁴ Das Elektron geht näher bzw. entfernter vom K-Punkt in das Leitungsband über. So findet auch die Streuung näher bzw. entfernter vom K-Punkt statt. Die beiden involvierten iTO Phononen haben an diesen Positionen in der Brillouin-Zone eine andere Energie. Daher tritt die 2D Phonon-Mode bei einer kleineren bzw. größeren Frequenz im Raman-Spektrum von Graphen auf. Eine gezielte Variation der Anregungswellenlänge stellt somit eine Möglichkeit dar, die Energie des iTO Phonons in einem kleinen Bereich in der Nähe des K-Punktes experimentell zu bestimmen.

Das Auftreten der D Phonon-Mode wird seit frühen Arbeiten an Graphit mit dem Auftreten von Kristallgitterdefekten assoziiert.¹³¹ Die Nomenklatur der D Phonon-Mode (D für *Defects*) stammt bereits aus diesen Arbeiten. Treten Defekte im Graphitkristall auf, wird sie sichtbar. Dass dies auch für Graphen gilt, wurde in dieser Arbeit gezeigt (vgl. Abb. 2.3). Der dieser Phonon-Mode zu Grunde liegende Streumechanismus ist in Abb. 3.4(c) schematisch dargestellt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen Streuprozess zweiter Ordnung. Auch sie ist dispersiv. Nach der Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares wird das Elektron elastisch an einem Defekt in die Nähe des benachbarten K'-Punktes gestreut. Die anschließende Streuung an einem iTO Phonon befördert es zurück zum ursprünglichen K-Punkt, wo es rekombiniert. In diesem Streuprozess ist lediglich ein iTO Phonon involviert. Die laut Phonon-Dispersionsrelation erwartete Frequenz beträgt $\nu_{\text{iTO}}^{\text{K}} \approx 1350 \text{ cm}^{-1}$. Im Raman-Spektrum von Graphen ist die D Phonon-Mode daher bei ebendieser Frequenz von $\nu_{\text{D}} \approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die Intensität der D Phonon-Mode und die Defektkonzentration im Graphen stehen in kompliziertem Zusammenhang.⁴⁴ Im Rahmen der im Abschnitt 3.3.2 diskutierten Ergebnisse wird detailliert darauf eingegangen.

3.1.3 Das Raman-Spektrum von mehrlagigem Graphen

Das Raman-Spektrum von einlagigem Graphen ändert sich durch das Hinzufügen einer weiteren Lage drastisch (vgl. Abb. 2.2). Neben der Verringerung des Intensitätsverhältnisses I_{2D}/I_G ändert sich vor allem die Linienbreite und -form der 2D Phonon-Mode im Falle von zweilagigem Graphen. In Abb. 3.5(a) ist das Spektrum (ii) aus Abb. 2.2(b) im Spektralbereich dieser Phonon-Mode vergrößert dargestellt. Es zeigt die 2D Phonon-Mode von natürlichem, zweilagigem Graphen. Die offenen Symbole repräsentieren die gemessenen Werte, die schwarzen, durchgezogenen Linien die dekonvolvierten Komponenten und die rote, durchgezogene Linie das Summenspektrum dieser Komponenten. Das Spektrum besteht aus vier Lorentz-Kurven unterschiedlicher Frequenzen. Ihr Auftreten lässt sich Anhand der bereits beschriebenen zweiatomigen Basis, bestehend aus den Atomen A und B (siehe Abb. 3.1) und der Struktur von zweilagigem Graphen erklären. In natürlichem Graphit sind die Basalebenen so angeordnet, dass ein A-Atom der Einheitszelle auf einem B-Atom liegt und umgekehrt. Jedes zweite Atom ist dann über dem Zentrum eines Hexagons der unterliegenden Basalebene positioniert. Man spricht von AB- oder *Bernal*-gestapeltem Graphit.¹³⁵ In AB-gestapeltem, zweilagigem Graphen existieren nur zwei Basalebenen. Die erste Brillouin-Zone dieses Kristalls ist dennoch zwei- und nicht dreidimensional und entspricht so der von einlagigem Graphen.¹³⁶ Die (π -) Elektronen-Dispersionsrelation in der Nähe des K-Punkts für zweilagiges Graphen ist aufgespalten. Sie ist in Abb. 3.5(b) für vier K- und deren benachbarte K'-Punkte schematisch in Blau dargestellt. Diese Abbildung wurde zum Teil aus Ref. 137 übernommen. Die unteren beiden Bänder stellen jeweils die Valenzbänder, die oberen beiden Bänder jeweils die Leitungsbander der Schichten 1 und 2 dar. Sie sind jeweils mit π_1 und π_2 bzw. π_1^* und π_2^* gekennzeichnet. Die bei den Streuprozessen involvierten Übergänge innerhalb und zwischen den Bändern sind durch schwarze Pfeile verdeutlicht. Aus Symmetrieüberlegungen folgt, dass die, durch die Laserphotonen mit der Energie E_L , induzierten Übergänge $\pi_1 \rightleftharpoons \pi_1^*$ und $\pi_2 \rightleftharpoons \pi_2^*$, nicht aber $\pi_1 \rightleftharpoons \pi_2^*$ und $\pi_2 \rightleftharpoons \pi_1^*$, erlaubte Übergänge darstellen.¹³⁶ Elektronen der π_1^* - und π_2^* -Bänder am K-Punkt können an einem passenden iTO Phonon inelastisch in ihre äquivalenten Bänder (π_1^* und π_2^*) am K'-Punkt und an einem weiteren iTO Phonon wieder zurück gestreut werden. Aber auch die Übergänge $\pi_1^* \rightleftharpoons \pi_2^*$ sowie $\pi_2^* \rightleftharpoons \pi_1^*$ sind erlaubt. Es ergeben sich somit die vier erlaubten Streuprozesse P_{11} , P_{12} , P_{22} sowie P_{21} . Es handelt sich um Streuprozesse zweiter Ordnung. Alle vier Einzelmoden sind daher, analog zur 2D Phonon-Mode von einlagigem Graphen, dispersiv.¹³⁷ Es gilt $E_S = E_L \pm 2E_P^{ij}$, wobei E_P^{ij} die Energie einer Streuung an einem passenden iTO Phonon darstellt. Für die vier Prozesse ergeben sich demnach vier verschiedene Energien. Es treten daher vier Moden im Raman-Spektrum von zweilagigem Graphen auf. Da sich das gemessene, in Abb. 3.5(a) dargestellte Spektrum mit vier Moden anpassen lässt, handelt es sich zweifelsfrei um zweilagiges Graphen.

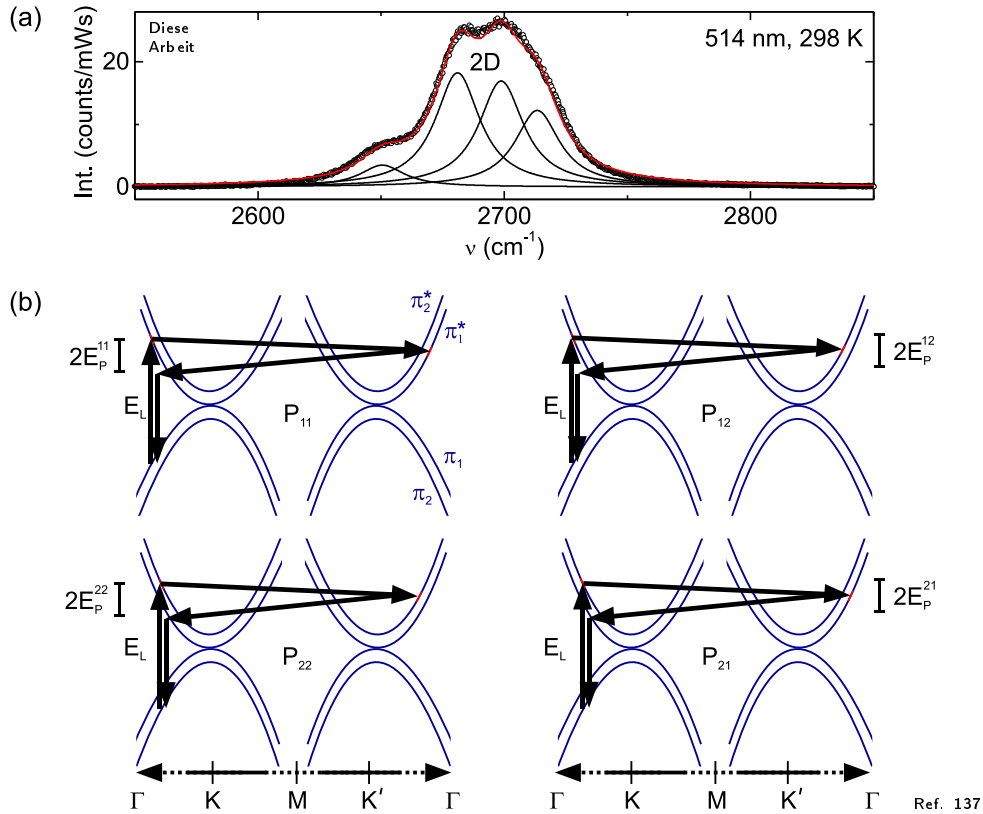


Abb. 3.5: Raman-Spektrum der 2D Phonon-Mode von zweilagigem Graphen (a). Die offenen Symbole repräsentieren die Messwerte. Die schwarzen und roten, durchgezogenen Linien stellen die dekonvolvierten Komponenten bzw. das Summenspektrum dar. In (b) sind schematische Darstellungen der π -Elektronen-Dispersionsrelationen von zweilagigem Graphen in der Nähe der K- und der K'-Punkte gezeigt. Die $\pi_{1,2}$ - und $\pi_{1,2}^*$ -Bänder sind blau dargestellt. Die vier Streuprozesse zweiter Ordnung sind mit P_{11} , P_{12} , P_{22} und P_{21} gekennzeichnet. (b) ist zum Teil übernommen aus Ref. 137.

In dieser Arbeit sollte nach der Herstellung von Graphen mit Hilfe der MMC-Technik und der Visualisierung mit Hilfe von 300 nm dicken SiO_2 -Schichten auf Si-Wafern sichergestellt werden, dass es sich bei den hergestellten Schichten in der Tat um einlagiges Graphen handelt. Daher wurden, wie in Abb. 2.2 gezeigt, Raman-Spektren zur Bestimmung der Lagenzahl an Bereichen unterschiedlichen Kontrastes durchgeführt. Durch die vorangegangenen Erläuterungen wurde deutlich, wie sowohl einlagiges, als auch zweilagiges Graphen anhand seines charakteristischen Raman-Spektrums identifiziert werden kann. In beiden Fällen ist die Bezeichnung des Spektrums der 2D Phonon-Mode als *Fingerprint*-Spektrum berechtigt. Im Abschnitt 2.1.1 wurde bereits angedeutet, dass auch die Linienform der 2D Phonon-Mode von dreilagigem, vier- oder mehrlagigem Graphen und auch von Graphit deutliche Unterschiede im Vergleich zur Linienform der 2D Phonon-Mode von einlagigem Graphen, aber auch untereinander, aufweisen. Dass man auch in diesen Fällen von Fingerprint-Spektren sprechen kann, macht Abb. 3.6(a) deutlich. Sie zeigt

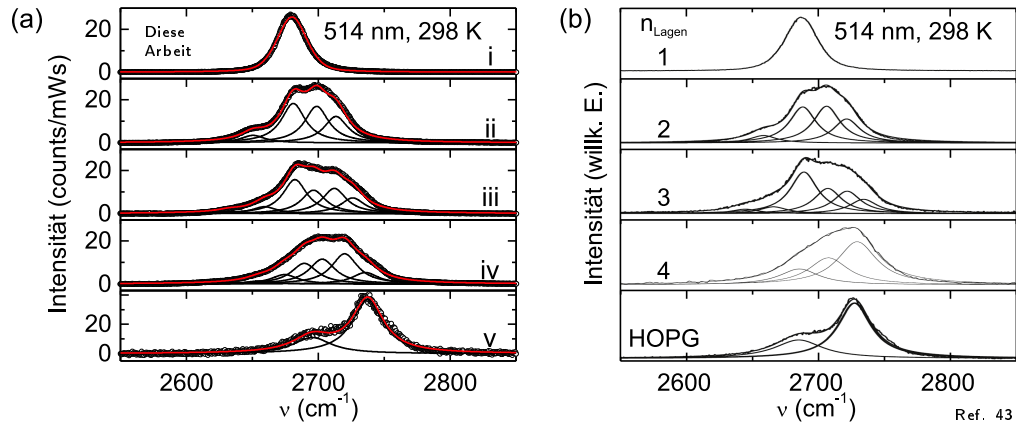


Abb. 3.6: Vergrößerte 2D Phononen-Moden der Spektren (i)-(iv) aus Abb. 2.2 und von HOPG (a). In (b) sind Vergleichsspektren von ein- bis vierlagigem Graphen und HOPG gezeigt. Sie wurden entnommen aus Ref. 43.

die 2D Phononen-Moden der Spektren (i)-(iv) aus Abb. 2.2 und zusätzlich die 2D Phonon-Mode von HOPG. Letztere ist mit (v) gekennzeichnet. Die offenen Symbole repräsentieren die Messwerte, die schwarzen und roten durchgezogenen Linien die dekonvolutierten Komponenten bzw. die Summenspektren. Abb. 3.6(b) zeigt zum Vergleich die Raman-Spektren von ein-, zwei-, drei- und vierlagigem Graphen sowie das Raman-Spektrum von HOPG. Die Spektren wurden aus Ref. 43 entnommen. Wie bereits durch die vorangegangenen Ausführungen gezeigt, handelt es sich bei den in dieser Arbeit gemessenen, mit (i) bzw. (ii) gekennzeichneten Spektren um die Spektren von ein- bzw. zweilagigem Graphen. Das Spektrum (iii) stimmt mit dem Spektrum von dreilagigem Graphen überein. Spektrum (iv) zeigt eine leichte Abweichung vom Spektrum vierlagigen Graphens, hervorgerufen durch zusätzliche Lagen. Eine Überlappung des Laserfokus im Mischbereich von drei- und vierlagigem Graphen ist ebenfalls denkbar. Diese Vermutung wird durch die hohe Komponentenanzahl, welche notwendig ist, um die Messdaten anzupassen, gestützt. Das Raman-Spektrum (v) des Graphenausgangsmaterials HOPG stimmt hervorragend mit dem Vergleichsspektrum aus Ref. 43 überein.

Anhand eines Raman-Spektrums, insbesondere anhand der Form der 2D Phonon-Mode, lässt sich die Lagenzahl einer Graphenschicht leicht bestimmen. Wie von Poncharal *et al.*¹³⁸ gezeigt, führt jedoch eine zufällige Stapelung von mehreren Graphenlagen zu abweichenden Raman-Spektren. Die 2D Phonon-Mode ist lorentzförmig, genau wie in einlagigem Graphen. Sie ist jedoch im Vergleich zu natürlichem, einlagigem Graphen um den Faktor zwei bis drei verbreitert. Das Intensitätsverhältnis I_{2D}/I_G ist kleiner und sie ist leicht zu kürzeren Wellenlängen verschoben.^{139,140}

Auch dieses Phänomen lässt sich anhand der Struktur des gewachsenen, mehrlagigen Graphens erklären. Sind Grapheneinzellagen zufällig gestapelt, wird es als *turbostratisches* Graphen bezeichnet. Seine Basalebenen sind nicht AB- (Bernal) gestapelt, sondern zufällig zueinander orientiert. Diese Symmetrieänderung führt dazu, dass

die elektronische Struktur von turbostratisch gestapeltem Graphen der von einlagigem Graphen gleicht. So ändern sich die Auswahlregeln für den Streuprozess zweiter Ordnung.⁴³ Die Anzahl der Komponenten der 2D Phonon-Mode reduziert und das Raman-Spektrum vereinfacht sich. Eine Bestimmung der Lagenzahl anhand der Form der 2D Phonon-Mode ist nicht mehr so einfach möglich. Großflächiges Graphen welches durch CVD auf Ni oder Cu hergestellt wurde, ist häufig turbostratisch gestapelt. Wie im Abschnitt 2.1.3 gezeigt, ist daher beispielsweise eine Bestimmung der Lagenzahl über das Transmissionsspektrum von Graphen alternativ möglich.

3.1.4 Von natürlichem zu großflächigem Graphen

Natürliches und großflächiges, mittels CVD hergestelltes Graphen weisen Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede auf. Die turbostratische Natur des auf Cu gewachsenen Graphens, im Falle mehrerer Lagen, war der letztgenannte Unterschied. Wie bereits im Abschnitt 3.1.1 erwähnt, sind die Absorptionseigenschaften beider Graphentypen identisch. Die Absorption von einlagigem Graphen beträgt $A_{\text{Graphen}}(550 \text{ nm}) \approx 2.3\%$. Dies ist sowohl für natürliches,¹⁶ als auch für großflächiges Graphen gültig.^{55,56} Die Absorptionseigenschaften natürlichen und hergestellten Graphens wurden gleichermaßen herangezogen, um die in dieser Arbeit hergestellten Graphenschichten im Hinblick auf ihre Lagenzahl zu charakterisieren.

Beide Graphentypen sind atomar vollkommen gleich aufgebaut. Die Kohlenstoffatome im natürlichen Graphenkristall, exfoliert aus einem Graphitkristall (HOPG) sind, genau wie im Graphitkristall selbst, sp^2 -hybridisiert. Mit Hilfe winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie lässt sich die Hybridisierung und die damit verbundene planare Ausrichtung der gestapelten Basalebenen im Graphit untereinander experimentell belegen. Der durch Synchrotron-Röntgenstrahlung angeregte Übergang $C1s \rightarrow \pi^*$ zeigt einen ausgeprägten Lineardichroismus. Die π^* -Orbitale können als Vektoren beschrieben werden, welche senkrecht auf der Basalebene von Graphit stehen. Sie sind somit senkrecht zur c-Achse des Graphitkristalls ausgerichtet. Für den Fall, dass der Feldvektor \vec{E} der linear polarisierten Röntgenstrahlung parallel zu den π^* -Vektoren steht, tritt eine ausgeprägte Resonanz für $C1s \rightarrow \pi^*$ im NEXAFS-Spektrum auf. Dies ist für einen streifenden Einfall der Röntgenstrahlung auf die Basalebene des Graphitkristalls der Fall. In dieser Konfiguration ist der Einstrahlwinkel θ minimal. Umgekehrt gilt, steht \vec{E} senkrecht zu den π^* -Orbitalen, ist die Intensität der beobachteten Resonanz minimal. Der Röntgenstrahl trifft senkrecht auf die Probe. Der Einstrahlwinkel beträgt dann $\theta = 90^\circ$. Der Zusammenhang von Winkelabhängigkeit und Intensität ist durch $I \propto \cos^2 \theta$ ¹⁴¹ gegeben.

Die NEXAFS-spektroskopische Untersuchung der sp^2 -Hybridisierung unter Ausnutzung des Übergangs $C1s \rightarrow \pi^*$ ist auch für großflächiges Graphen auf Cu möglich. Die gleiche, zuvor für einen mehrlagigen HOPG-Kristall beschriebene, Abhängigkeit $I \propto \cos^2 \theta$ gilt auch für eine Basalebene, das heißt für einlagiges Graphen. Dies zeigen die in Abb. 2.6 dargestellten Ergebnisse eindrucksvoll. Auf Cu abgeschie-

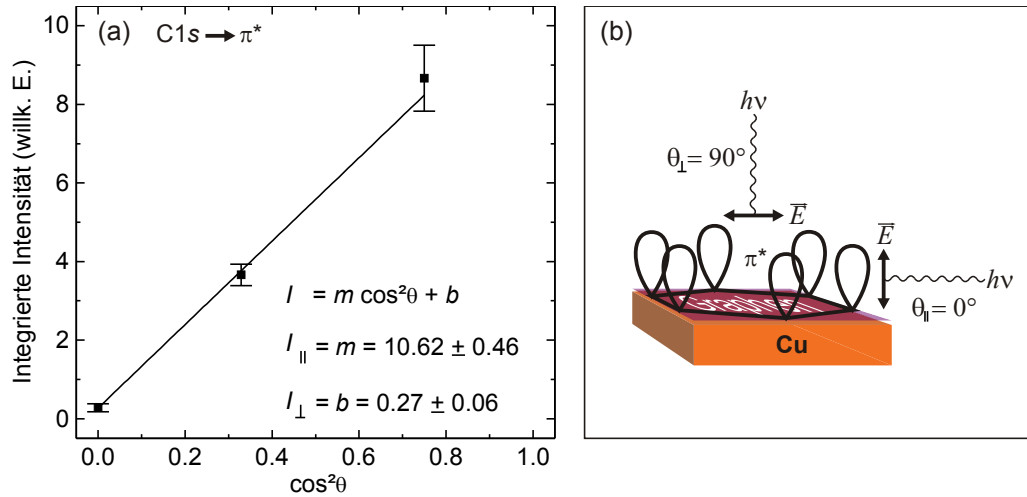


Abb. 3.7: NEXAFS-Datenanalyse des $\text{C1s} \rightarrow \pi^*$ Übergangs. In (a) ist die integrierte Intensität der π^* -Resonanz der winkelabhängigen Spektren aus Abb. 2.6 über $\cos^2 \theta$ aufgetragen. Die Datenpunkte repräsentieren die integrierte Intensität, die durchgezogene Linie die Anpassung der Punkte mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden. Die Geradenfunktion und deren Parameter sind ebenfalls angegeben. (b) zeigt eine schematische Darstellung der Probengeometrie für die beiden Grenzfälle $\theta = 90^\circ$ bzw. 0° . \vec{E} stellt den Feldvektor der linear polarisierten Röntgenstrahlung $h\nu$ dar. Die π^* -Orbitale stehen senkrecht auf der Graphen/Cu-Oberfläche.

denes Graphen, dessen einlagige Natur durch Transmissions-Messungen gesichert ist (vgl. Abb. 2.5), zeigt eine solche Abhängigkeit der Intensität des $\text{C1s} \rightarrow \pi^*$ Übergangs vom Winkel θ des einfallenden Röntgenlichts. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 3.7(a) die integrierte Intensität des $\text{C1s} \rightarrow \pi^*$ Übergangs gegen $\cos^2 \theta$ aufgetragen. Der erwartete lineare Zusammenhang ist deutlich erkennbar. Abb. 3.7(b) stellt die beiden Grenzfälle $\theta_{\perp} = 90^\circ$ bzw. $\theta_{\parallel} = 0^\circ$ schematisch dar. Der Vektor des elektrischen Feldes \vec{E} ist bei $\theta_{\perp} = 90^\circ$ senkrecht zu den π^* -Vektoren ausgerichtet. Seine Ausrichtung im Bezug auf die Graphen/Cu-Oberfläche ist damit parallel. Bei $\theta_{\parallel} = 0^\circ$ ist der Vektor des elektrischen Feldes \vec{E} parallel zu den π^* -Vektoren orientiert. Seine Ausrichtung im Bezug auf die Graphen/Cu-Oberfläche ist damit senkrecht. Die Intensität I_{\perp} ist experimentell direkt zugänglich. Dies gilt für die Intensität I_{\parallel} jedoch nicht, da eine NEXAFS-Messung mit $\theta = 0^\circ$ nicht möglich ist. Zur Ermittlung von I_{\parallel} müssen daher mehrere Spektren bei unterschiedlichen Winkeln aufgenommen und der lineare Zusammenhang anschließend extrapoliert werden. Dies wurde im Falle der in Abb. 3.7 dargestellten Daten getan. Zuerst wurde der Untergrund der CK -Kante im Bereich des $\text{C1s} \rightarrow \pi^*$ Übergangs angepasst und subtrahiert. Das Signal dieses Übergangs wurde anschließend mit einer Voigt-Funktion angenähert. Dieses Verfahren wurde für alle Spektren, aufgenommen mit den Winkeln $\theta = 90^\circ, 55^\circ$ bzw. 30° , vollzogen. Die integrierte Intensität ist in Abb. 3.7 über $\cos^2 \theta$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Ausgleichsgerade durch die Datenpunkte. Die Werte für I_{\perp} und I_{\parallel} betragen im Falle

Tabelle 3.1: Dichroismusverhältnisse (DR) von vier verschiedenen C-basierten Materialien. In allen Fällen wurde die Winkelabhängigkeit der integrierten Intensität des $C1s \rightarrow \pi^*$ Übergangs der $C K$ -Kante um 285 eV zur Bestimmung von DR herangezogen. Es ist zu beachten, dass in diesem Fall der DR -Minimalwert -1 beträgt.

Probe	DR	Ref.
Graphen auf Cu	-0.95 ± 0.01	Diese Arbeit
Graphen auf Cu	$-0.97 \pm 0.08/0.03$	61
HOPG	-0.90	142
reduziertes Graphenoxid	-0.59 ± 0.08	62
Buckypaper ^a	-0.09	142

^aParallel zueinander ausgerichtete, zusammengepresste (SW)CNTs. ^{142,143}

der hier diskutierten Daten $I_{\perp} = 0.27 \pm 0.06$ bzw. $I_{\parallel} = 10.62 \pm 0.46$. Mit Hilfe dieser Werte lässt sich das Dichroismusverhältnis (engl. *Dichroic Ratio*, DR) nach

$$DR = \frac{(I_{\perp} - I_{\parallel})}{(I_{\perp} + I_{\parallel})} \quad (3.3)$$

berechnen.⁶¹ Dieses Verhältnis ist eine Messgröße zur quantitativen Bestimmung der Fehlorientierung. Er wird daher auch als *molecular orientation parameter* bezeichnet.¹⁴⁴ Im Falle der π^* -Vektoren beträgt sein Minimalwert -1. Nimmt DR diesen Wert an, stehen die π^* -Vektoren senkrecht auf der Oberfläche. Ein Wert von $DR = 0$ deutet darauf hin, dass sämtliche π^* -Orbitale zufällig auf der Oberfläche angeordnet sind. Das Dichroismusverhältnis für Graphen auf Cu beträgt $DR = -0.95 \pm 0.01$. Dieser Wert ist bemerkenswert hoch und zum Vergleich zusammen mit Werten vergleichbarer Materialien in Tabelle 3.1 aufgeführt. Im Rahmen des Fehlers ist das in dieser Arbeit erhaltene Dichroismusverhältnis DR für Graphen auf Cu und der von Lee *et al.*⁶¹ kürzlich publizierte Wert für Graphen auf Cu gleich. Frisch gespaltenes HOPG zeigt einen kleineren Wert von $DR = -0.90$. Reduziertes Graphenoxid weist trotz reduktiver Wiederherstellung seiner konjugierten Struktur einen Wert $DR = -0.59 \pm 0.08$ auf. Ein noch kleinerer Wert wurde im Falle von Buckypaper gemessen. Dabei handelt es sich um parallel zueinander ausgerichtete, zusammengepresste, (einwandige) Kohlenstoffnanoröhren (engl. *(Single-Wall) Carbon Nano Tube*, (SW)CNT).^{142,143} In ihrem Fall beträgt $DR = -0.09$. Der hier gemessene DR -Wert für Graphen auf Cu von $DR = -0.95 \pm 0.01$ ist vergleichsweise hoch. Die geringe Abweichung vom Minimalwert von $DR = -1$ deutet auf eine minimale Rauheit der Graphen bedeckten Cu-Oberfläche hin. Bei den durchgeführten NEXAFS-Experimenten beträgt die Größe des Anregungsbereiches $1.2 \times 0.5 \text{ mm}^2$. Das Cu-Wachstumssubstrat ist polykristallin. Da die Größe der Cu Körner mehrere 10 μm beträgt, das Graphen über Korngrenzen hinweg wächst (vgl. Abb. 2.15) und die Methode über den genannten Bereich integriert, kommt ebenso ein veränderter Oberflächenwinkel an den Korngrenzen für die Abweichung von DR in Frage. Unter

diesen Voraussetzungen deutet der Wert von $DR = -0.95 \pm 0.01$ auf eine außerordentliche Kristallinität des in dieser Arbeit hergestellten, großflächigen Graphens hin.

Neben diesen Erkenntnissen über die Kristallinität des hergestellten Graphens, liefern die NEXAFS-Spektren Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffschicht. Im Spektrum der C K-Kante sind neben den Übergängen $C1s \rightarrow \pi^*$ bzw. $C1s \rightarrow \sigma^*$ Anteile auszumachen, die Sauerstoffspezies zuzuordnen sind (vgl. Abb. 2.6). Diese Zuordnung kann mit Hilfe der XPS-Spektren, welche im selben Experimentaufbau an derselben Probe aufgenommen wurden, näher spezifiziert werden (vgl. Abb. 2.7). Neben Alkoholen, Epoxiden und Ethern sind auch höher oxidierte Spezies wie Carbonyl-, Aldehyd- und auch Carboxylgruppen nachweisbar. Letztere sind bei der Reproduktion der XPS-Experimente im Labor zum Nachweis etwaig vorhandenem CuO, nicht mehr vorhanden (vgl. Abb. 2.8). Dies deutet auf eine verbesserte Qualität des auf Cu hergestellten Graphens hin. Am Labor-XPS-Aufbau steht keine durchstimmbare Synchrotronquelle zur Verfügung. NEXAFS-Experimente sind daher nicht möglich. Es kann jedoch auf Grund der verbesserten chemischen Struktur des Graphens angenommen werden, dass es ebenfalls ein verbessertes Dichroismusverhältnis aufweist.

Das Cu-Substrat ist vor dem CVD-Prozess zur Abscheidung von Graphen mit einer dünnen Oxidschicht überzogen. Diese Oxidschicht wird vor dem Einleiten von CH_4 zum Graphenwachstum im H_2 -Strom reduziert (vgl. Abschnitt 1.1). Durch das anschließende Einleiten von CH_4 wächst Graphen auf die Cu-Oberfläche auf. Das gegenüber Sauerstoff impermeable und bei moderaten Temperaturen auch inerte Graphen schützt die Cu-Oberfläche vor Oxidation. Es ist sogar in der Lage, eine Cu-Oberfläche kurzzeitig vor Oxidation durch H_2O_2 zu schützen.⁹⁹ Schriver *et al.*¹⁴⁵ haben jedoch gezeigt, dass Graphen die Oxidation des Cu-Substrates sogar beschleunigen kann. Ist eine Graphen-beschichtete Cu-Oberfläche über längere Zeit einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, oxidiert das unterliegende Cu. In elektrischem Kontakt zu Metallen wie Cu, stellen Graphitmaterialien wie Graphen die Kathode dar. Durch seine hohe Leitfähigkeit begünstigt es zudem den Elektronentransferprozess der Redoxreaktion. Zusätzlich haben Schriver *et al.* gezeigt, dass erhöhte Temperaturen diesen Prozess beschleunigen. Es ist daher denkbar, dass das in den XPS-Experimenten nachgewiesene CuO (vgl. Abb. 2.8) durch die Einwirkung von Umgebungsluft und erhöhten Temperaturen entstanden ist. Die mittels Labor-XPS untersuchten Proben wurden nach der CVD aus dem Ofen genommen und an Luft transportiert. Anschließend wurden sie in die XPS-Anlage eingeschleust und bei einer Temperatur von $T = 120^\circ C$ über Nacht geheizt. In Abb. 3.8 ist der von Schriver *et al.* vorgeschlagene Prozess schematisch dargestellt. Sauerstoff und Wasser sind in der Lage das Graphen-beschichtete Cu durch Defekte in der Graphen-Schicht zu oxidieren. Dieser Schritt ist mit (i) gekennzeichnet. Der zweite, mit (ii) gekennzeichnete Schritt, das Aufheizen der Probe, ist zur Bildung von

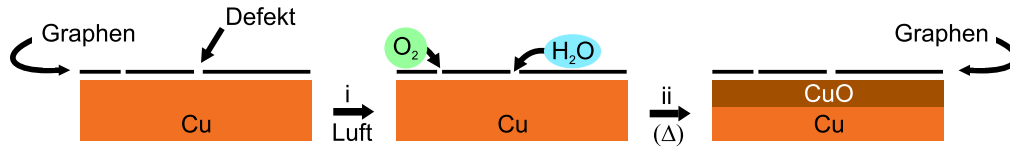


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des Oxidationsprozesses einer mit Graphen beschichteten Cu-Folie. Dieser Schritt des Prozesses ist mit (i) gekennzeichnet. Nach dem Kontakt mit Luft, dringen Sauerstoff und Wasser durch Defekte zum Cu vor und oxidieren es. Der zweite Schritt ist mit (ii) markiert. Erhöhte Temperaturen begünstigen den Oxidationsprozess.

CuO nicht zwingend notwendig. Cu oxidiert auch bei Raumtemperatur zu CuO. Das Ergebnis ist eine dünne CuO-Schicht zwischen der Graphenschicht und dem Cu-Substrat. Das XPS-Spektrum der Cu $2p$ -Region (vgl. Abb. 2.8(b)) zeigt die Anwesenheit einer solchen CuO-Schicht zweifelsfrei. Bei der Oxidation von Cu bildet sich im Allgemeinen ein Schichtsystem bestehend aus Cu, Cu₂O und CuO.^{146,147} Die Cu $2p_{3/2}$ - bzw. Cu $2p_{1/2}$ -Bindungsenergien von Cu und Cu₂O sind nahezu identisch ($\Delta E^{2p_{3/2}}(\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}) \approx \Delta E^{2p_{1/2}}(\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}) \approx 0.1 \text{ eV}$).¹⁴⁸ Es ist daher nicht möglich durch eine Entfaltung des Cu $2p$ -Spektrums die Anwesenheit von Cu₂O zu bestätigen. Die O $1s$ -Bindungsenergien von CuO und Cu₂O sind deutlich verschieden ($\Delta E^{1s}(\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}) \approx 1 \text{ eV}$).¹⁴⁸ Im entfalteten XPS-Spektrum der O $1s$ -Region ist jedoch kein Beitrag von Cu₂O bei einer Bindungsenergie von 530.8 eV auszumachen (vgl. Abb. 2.8(d)). Demnach ist ausschließlich CuO neben Graphen auf der Cu-Oberfläche vorhanden. Es ist vermutlich jedoch nicht während des Wachstums, sondern erst im Zuge der Probenanalyse entstanden. Üblicherweise wird für Oxidationsanalysen an Cu, sogenanntes *sauerstofffreies Kupfer* verwendet.¹⁴⁹ Das zur Herstellung großflächigen Graphens in dieser Arbeit benutzte Cu-Substrat, war jedoch nicht explizit sauerstofffrei. Das Cu selbst könnte daher eine weitere CuO-Quelle darstellen.

Fazit:

Natürliches Graphen stellt ein ausgezeichnetes Referenzmaterial zur Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten großflächigen Graphenschichten dar. Seine Identifizierung auf SiO₂(300 nm)/Si-Substraten sowie die Bestimmung seiner Lagenzahl sind problemlos möglich. Das mittels CVD hergestellte Graphen ist einlagig, defektarm, sp^2 -hybridisiert und auf dem Cu-Wachstumssubstrat nach der Deposition hochgeordnet. Die genaue Herkunft des nach dem Graphenwachstum nachgewiesenen CuO bleibt ungeklärt.

3.2 Verspannungseinfluss auf Phononen und Substratmorphologie¹

Graphen und Cu weisen unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten auf. Cu besitzt über einen ausgedehnten Temperaturbereich einen relativ großen temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Cu}}(T)$.¹⁵⁰ Der temperaturabhängige Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\text{G}}(T)$ von Graphen hingegen ist im bisher bekannten Bereich von 300 – 400 K, deutlich kleiner.⁷⁹ Mit Hilfe von CVD wird Graphen bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes von Cu auf die Cu-Oberfläche aufgewachsen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur ziehen sich beide Materialien zusammen. Die Flächendifferenz im Falle von Cu ist größer als die des Graphens. Graphen wird daher während des Abkühlprozesses biaxial, kompressiv verspannt.

Unter der Annahme dass die Oberfläche beider Materialien flach bleibt und Graphen durch eine starke Physisorption auf der Cu-Oberfläche fixiert ist, das heißt sich nicht gegen das Cu verschiebt, nimmt Graphen die gesamte Verspannung in sich auf. Dies ist jedoch *nicht* der Fall. Die Cu-Oberfläche verändert sich durch den Abkühlprozess. Wie in den Abbildungen 2.12 sowie 2.13 gezeigt, entstehen Rillen. Auch ist Graphen nicht auf der Cu-Oberfläche fixiert. Beim Abkühlen bilden sich Graphenfalten. Solche wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls beobachtet und sind in Abb. 2.14 gezeigt. Durch diese beiden Mechanismen, wird Verspannung bereits während des Abkühlprozesses abgebaut (vgl. Abschnitt 2.2.2). Dieser Abbau ist jedoch unvollständig. Wie Raman-Messungen dieser Arbeit belegen, relaxiert weitere biaxiale Verspannung im Graphen noch während des Transferprozesses (vgl. Abschnitt 2.2.1). Zudem ist durch diese Messungen belegt, dass die Relaxation unvollständig ist. Nach den Abkühl- und Transferprozessen weist großflächiges Graphen eine Restverspannung auf.

3.2.1 Verspannungsquantifizierung mit Hilfe von Phononen

Bei der Bestimmung von Verspannungsänderungen anhand von Blau- oder Rotverschiebungen von Phonon-Moden ist im Falle von Graphen sicherzustellen, dass diese Änderungen im Raman-Spektrum nicht durch eine veränderte Dotierung beeinflusst werden. Daher wurde der Graphen-Transferprozess sowohl mit Hilfe von *ex situ* Raman-Experimenten (vgl. Abb. 2.10), als auch mit *in situ* Raman-Experimenten untersucht (vgl. Abb. 2.11). Beide Experimente liefern äußerst ähnliche Werte für die Verschiebung der 2D Phonon-Mode von Graphen während des Transferprozesses. Dies ist ein starker Hinweis, dass die Frequenzverschiebung allein durch die Relaxation von Verspannung, nicht aber durch veränderte Dotierung, z.B. durch die Anwesenheit der $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cl^- bzw. $\text{Cu}^{+/2+}$ Ionen hervorgerufen wird.

Weiter untermauert wird dies durch die unterschiedlichen Verspannungs- und Dotiersensitivitäten der G und 2D Phonon-Moden. Lee *et al.*¹⁵¹ haben diesen Zusammenhang quantifiziert. Dazu haben sie natürliches Graphen auf SiO_2/Si -Substrat

¹Teile der Ausführungen in diesem Kapitel werden erscheinen in Ref. 75.

mit Raman-Spektroskopie untersucht. Dotierung und Verspannung wurden durch einfaches Tempern der Proben variiert. Sie extrahierten so das Verhältnis der Verspannungssensitivitäten $\Delta\nu_{2D}/\Delta\nu_G$ für biaxial verspanntes, natürliches Graphen. Die kürzlich ermittelten Werte für *biaxial verspanntes*, natürliches Graphen betragen $\Delta\nu_{2D}/\Delta\nu_G = 2.45 - 2.8$ und damit rund viermal mehr als die Werte für *dotiertes*, natürliches Graphen.^{151–154} Die 2D Phonon-Mode des Graphens somit ist verspannungssensitiver als die G Phonon-Mode. Mit wesentlich höheren Werten ist für verspanntes, großflächiges Graphen zu rechnen, da $\Delta\nu_G$ im Vergleich zu $\Delta\nu_{2D}$ in diesem Fall deutlich kleiner ist.¹⁵⁵ Gemäß der in dieser Arbeit gezeigten *ex situ* Raman-Daten beträgt $\Delta\nu_{2D}/\Delta\nu_G \approx 12.4$ (vgl. Abb.2.9). Die beobachtete, schrittweise Rotverschiebung der 2D Phonon-Mode im großflächigen Graphen ist somit vom Verspannungsabbau bestimmt.

Durch Kenntnis der Verspannungssensitivität der entsprechenden Phonon-Mode im Graphen (typischerweise angegeben in ($\text{cm}^{-1}/\%$)), lässt sich die Verspannungsänderung aus der Frequenzänderung der jeweiligen Phonon-Mode berechnen. Es sind sowohl Sensitivitäten für tensile, als auch für kompressive Verspannung für die G und die 2D Phononen-Moden von Graphen publiziert. Neben der Verspannungsrichtung, unterscheidet man weiterhin zwischen uniaxialer und biaxialer Verspannung. Beide liefern unterschiedliche Verspannungssensitivitäten der Phonon-Moden. Uniaxiale Verspannung von Graphen führt zudem auf Grund des verursachten Symmetriebruchs zu einer Aufspaltung der G,⁷⁸ aber auch der 2D Phonon-Mode.¹⁵⁶ Eine Aufstellung bisher veröffentlichter Verspannungssensitivitätswerte für natürliches Graphen (MMC) und großflächiges Graphen (CVD) stellt die Tabelle 4.3 dar. Sie befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Die spezifische Verspannungssensitivität einer Phonon-Mode kann aber auch mit Hilfe des Grüneisen-Parameters ausgedrückt werden.¹⁵⁴ Dieser Zusammenhang wird im Folgenden beschrieben.

Die Frequenz von Phononen hängt von den Atomabständen im Kristallgitter ab. Die relative Änderung der Frequenz ν des Phonons q ist über den Grüneisen-Parameter γ_q nach¹¹⁴

$$\frac{\partial\nu(q)}{\nu(q)} = -\gamma_q \frac{\partial V}{V} \quad (3.4)$$

mit der relativen Änderung des Kristallvolumens V verknüpft.¹¹⁴ Über eine Verschiebung der Phonon-Frequenz durch Ausübung von Druck auf den Kristall, das heißt Verspannung des Kristalls, lässt sich der Grüneisen-Parameter für das entsprechende Phonon bestimmen. Durch Raman-spektroskopische Untersuchungen ist der Grüneisen-Parameter auf diese Art zugänglich. Umgekehrt lässt sich im Falle der Kenntnis des Grüneisen-Parameters für biaxiale Verspannung, die biaxiale Verspannung von Graphen ermitteln. Ist also die Frequenz der 2D Phonon-Mode ν_{2D}^0

Tabelle 3.2: Raman-spektroskopisch ermittelte Werte des schrittweisen Verspannungsabbaus von großflächigem Graphen, hervorgerufen durch dessen Transfer vom Cu-Substrat mit NC auf SiO₂(300 nm)/Si. Die Frequenzen der 2D Phonon-Mode ν_{2D} stellen die Werte aus Abb. 2.10(b) dar.

	Cu		NC		SiO ₂ (300 nm)/Si		MMC ^a
ν_{2D} (cm ⁻¹)	2710.0	± 5.9	2689.1	± 1.7	2682.8	± 0.9	2680.0
$\Delta\nu_{2D}$ (cm ⁻¹)	30.0	± 5.9	9.1	± 1.7	2.8	± 0.9	0.0
ϵ (%)	-0.158 ± 0.030		-0.048 ± 0.009		-0.015 ± 0.005		0.0

^aUnverspanntes, natürliches Graphen aus HOPG auf SiO₂(300 nm)/Si (vgl. Abb. 2.9).

bei einer Verspannung von $\epsilon = 0\%$ und der Grüneisen-Parameter des D Phonons γ_D bekannt, so berechnet sich nach⁷⁸

$$\epsilon = -\frac{\Delta\nu_{2D}}{2\nu_{2D}^0\gamma_D}, \quad (3.5)$$

die biaxiale Verspannung im Graphen. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs, lassen sich auch die in einer Vielzahl publizierten, jedoch oft voneinander abweichenden Verspannungssensitivitäten in Grüneisen-Parameter umrechnen (vgl. Tab. 4.3). Für diese Arbeit wurde daher der Grüneisenparameter der am häufigsten zitierten Arbeit von Mohiuddin *et al.*⁷⁸ verwendet. Er beträgt im Falle der D Phonon-Mode für biaxiale Verspannung in Graphen $\gamma_D = 3.55$.

Die Frequenz der 2D Phonon-Mode von unverspanntem, natürlichem Graphen beträgt $\nu_{2D}^0 = 2680 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 2.9). Sie ist zusammen mit den ebenfalls in dieser Arbeit ermittelten Frequenzen der 2D Phonon-Mode ν_{2D} von großflächigem Graphen auf Cu, NC und SiO₂ in Tabelle 3.2 aufgeführt. Das untersuchte Graphen wurde bei einer Temperatur von 900 °C mittels CVD auf Cu hergestellt. Mit Hilfe der Gleichung (3.5) lassen sich nun die entsprechenden Werte der Verspannung ϵ berechnen. Die Verspannungen großflächigen Graphens auf Cu, NC und SiO₂ betragen $\epsilon = -0.158 \pm 0.030\%$, $-0.048 \pm 0.009\%$ bzw. $-0.015 \pm 0.005\%$. Der Transferprozess von großflächigem Graphen mit Hilfe von NC auf ein SiO₂(300 nm)/Si-Substrat, verursacht eine schrittweise Relaxation biaxialer, kompressiver Verspannung. Die im ersten Schritt des Transfers relaxierte Verspannung beträgt $\epsilon_{Cu \rightarrow NC} = -0.110 \pm 0.021\%$. Im zweiten Schritt relaxieren $\epsilon_{NC \rightarrow Sub} = -0.033 \pm 0.004\%$. Nach dem Transfer beträgt die Restverspannung im Graphen $\epsilon_{Rest} = -0.015 \pm 0.005\%$.

3.2.2 Quantifizierung des Verspannungsabbaus beim Graphen-Wachstum

Dem zuvor beschriebenen Verspannungsabbau während des Transferprozesses geht ein Abbau von Verspannung während des Wachstums von Graphen voraus. Ein Teil der biaxialen, kompressiven Verspannung relaxiert bereits während des Abkühlvor-

gangs. Es bilden sich Rillen im Cu-Substrat und Falten im Graphen (vgl. Abb. 2.13 und 2.14). Die induzierte Verspannung hängt von der Wachstumstemperatur ab. Es gilt daher zu prüfen, ob die Vergrößerung der Oberfläche durch Rillen und Falten ebenfalls von der Wachstumstemperatur abhängt. Durch die rasterkraftmikroskopische Bestimmung der durch diese beiden Phänomene verursachten Oberflächenvergrößerung wird die abgebaute, biaxiale Verspannung quantifiziert. Die temperaturabhängige Oberflächenverspannung ergibt sich nach

$$\epsilon_{\text{OF}}(T) = \frac{\Delta A(T)}{A_0}, \quad (3.6)$$

wobei $\Delta A(T)$ die temperaturabhängige Oberflächenzunahme nach- und A_0 die Fläche des Cu vor dem Graphenwachstum darstellen.¹¹⁴ Zur Ermittlung von ΔA für Temperaturen von 800 bis 1050 °C, wurden die jeweils $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (900, 950, 1000, 1050 und 1050 °C) bzw. $20 \times 20 \mu\text{m}$ (800 und 850 °C) großen AFM-Ausschnitte der Abb. 2.13(a-f) trianguliert. Zur Reduktion des durch Rauschen verursachten Fehlers, wurden die AFM-Ausschnitte vor der Triangulation senkrecht zum Nadelausschlag geglättet. Dazu wurden jeweils vier benachbarte Pixel gemittelt. Die erhaltenen Flächen wurden aufsummiert. Weiterhin wurden die durch Cu-Nanorillen (NRA) bzw. Graphenfalten abgebaute eindimensionalen Verspannungen $\epsilon_{\text{NRA}}(T)$ bzw. $\epsilon_{\text{Falten}}(T)$ ermittelt. Diese berechnen sich nach

$$\epsilon(T) = \frac{\Delta x(T)}{x_0}, \quad (3.7)$$

wobei $\Delta x(T)$ die temperaturabhängige Streckenzunahme nach- und x_0 die Strecke vor dem Graphenwachstum darstellen.¹¹⁴ Im Falle der NRA wurden die Wegintegrale der in Abb. 2.13(a-f) dargestellten AFM-Linescans verwendet, um durch NRA verursachte Streckenzunahme Δx_{NRA} zu ermitteln. Zur Ermittlung der durch Graphenfalten verursachten Streckenzunahme Δx_{Falten} wurden die Wegintegrale von jeweils zehn durch Gauß-Ausgleichskurven angepassten AFM-Linescans von Graphenfalten gemittelt. Zusätzlich wurde deren Standardabweichung bestimmt. Die Ergebnisse der Berechnungen von $\epsilon_{\text{OF}}(T)$, $\epsilon_{\text{NRA}}(T)$ und $\epsilon_{\text{Falten}}(T)$ sind als Funktion der Wachstumstemperatur in Abb. 3.9 dargestellt. Abb. 3.9(a) zeigt die Werte für $\epsilon_{\text{OF}}(T)$ und $\epsilon_{\text{NRA}}(T)$. Für jede Temperatur wurde jeweils eine AFM-Messung trianguliert, bzw. ein Linescan integriert. Die Messdaten tragen daher keine Fehlerbalken. Die Werte haben ähnliche Beträge und zeigen einen Trend, welcher durch die durchgezogene Linie verdeutlicht wird. Sie dient als Leitfaden für das Auge. Gleiches gilt für die in Abb. 3.9(b) gezeigte Linie. Sie verdeutlicht den Trend von $\epsilon_{\text{Falten}}(T)$. Diese Werte stellen die statistischen Mittelwerte von zehn Linescans dar und tragen einen Fehlerbalken zur Verdeutlichung ihrer Standardabweichung.

Zwischen 800 und 1000 °C zeigt ϵ_{NRA} bzw. ϵ_{OF} den erwarteten Anstieg mit zunehmender Temperatur. Lediglich der Wert der bei einer Wachstumstemperatur

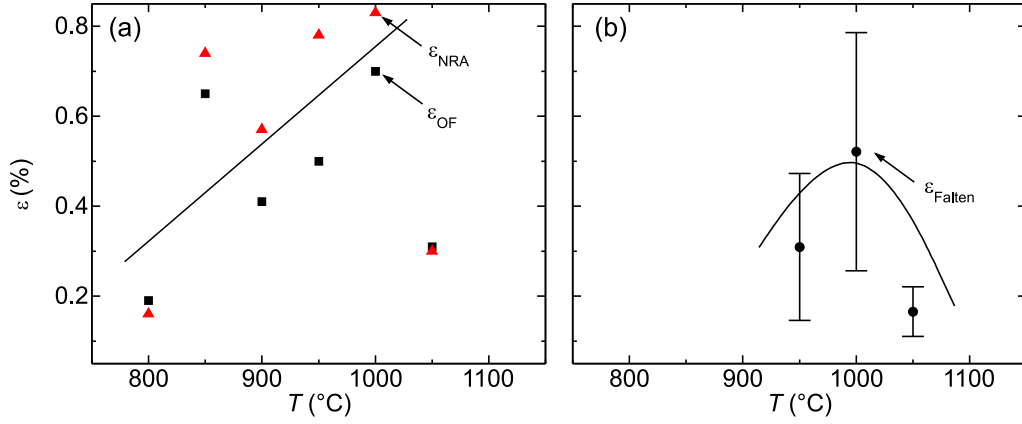


Abb. 3.9: Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit von Verspannungen in großflächigem Graphen. In (a) sind die Verspannungswerte ϵ_{OF} und ϵ_{NRA} gegen die Temperatur aufgetragen. Sie wurden unter Verwendung der in den Abbildungen 2.13(a-f) gezeigten AFM-Daten berechnet. (b) zeigt die durch einzelne Graphenfallen abgebaute Verspannung ϵ_{Falten} . Die Werte sind unter Verwendung der Wegintegrale von zehn AFM-Linescans über Graphenfallen jeder Temperatur berechnet worden (vgl. Abb. 2.14(a)). Die gezeigten Linien dienen als Leitfaden fürs Auge.

von 1050°C abgebauten Verspannung ϵ_{OF} bzw. ϵ_{NRA} von 0.31% weicht vom beobachteten Trend der Verspannungszunahme bei höherer Wachstumstemperatur ab. Die Wachstumstemperatur von 1050°C liegt so nahe an der Schmelztemperatur von Cu (1084°C), dass ein partielles Aufschmelzen des Cu und eine erhöhte Mobilität des Graphens auf der Cu-Oberfläche denkbar ist. So wird weniger Verspannung durch die Oberflächenrestrukturierung abgebaut. Äußerst auffällig sind weiterhin die Ähnlichkeiten der Werte ϵ_{OF} und ϵ_{NRA} . Durch die folgenden Überlegungen wird der Hintergrund dieser Ähnlichkeit deutlich. Für eine gleichmäßige, biaxiale Verspannung der Oberfläche, wird Gleichung (3.6) zu

$$\epsilon_{OF}(T) = \frac{(x_0 + \Delta x(T))^2 - x_0^2}{x_0^2}. \quad (3.8)$$

Die durch Graphen aufgeworfenen Rillen stellen jedoch einen Spezialfall dar. Sie verwerfen die Cu-Oberfläche nur entlang einer Richtung. Gerade dies bedeuten die Ähnlichkeiten der Werte ϵ_{OF} und ϵ_{NRA} . Gleichung (3.8) vereinfacht sich daher zu

$$\epsilon_{OF}(T) = \frac{(x_0 + \Delta x(T))x_0 - x_0^2}{x_0^2} = \frac{\Delta x(T)}{x_0}. \quad (3.9)$$

Aus zweidimensionaler Verspannung, wird so Verspannung entlang einer Dimension. Dieses Ergebnis stimmt hervorragend mit den in Abb. 3.9 gezeigten Daten überein. Es gilt

$$\epsilon_{OF}(T) \approx \epsilon_{NRA}(T). \quad (3.10)$$

Die beim Abkühlen induzierte Verspannung ist biaxial. Senkrecht zu Ausbreitungsrichtung der Graphenrillen (NRA) müssen damit die Graphenfalten für den Abbau der Verspannung verantwortlich sein. Es folgt daher

$$\epsilon_{\text{NRA}}(T) = \epsilon_{\text{Falten}}(T) \cdot \rho_{\text{Falten}} \cdot x_0, \quad (3.11)$$

wobei ρ_{Falten} die Dichte der Graphenfalten entlang ihrer Normalen darstellt. Mit Hilfe der in Abb. 3.9(b) gezeigten Werte und Gleichung (3.11) können die Dichten der Graphenfalten bei Wachstumstemperaturen von 950, 1000 bzw. 1050 °C berechnet werden. Sie betragen $\rho_{\text{Falten}} = 0.50 \pm 0.26$, 0.32 ± 0.16 bzw. $0.36 \pm 0.12 \mu\text{m}^{-1}$. Diese Werte sind im Rahmen des experimentellen Fehlers ununterscheidbar. Die Dichte der Falten wird in diesem Temperaturbereich demnach als nicht temperaturabhängig angenommen. Das Rauschen der Messung wurde wie beschrieben durch Glättung reduziert. Weiterhin beziehen sich die Flächen- bzw. Streckenzunahmen auf eine glatte Oberfläche. Das bedeutet, A_0 bzw. x_0 selbst sind als rauschfrei angenommen worden. Die Verspannungswerte sind daher genau wie die Faltendichten leicht überbewertet. Die hier ermittelte Faltendichte von $\rho_{\text{Falten}} \approx 0.4 \mu\text{m}^{-1}$ ist vergleichbar mit dem bisher bestimmten Wert von $\approx 0.5 \mu\text{m}^{-1}$ ⁸⁰, aber etwas kleiner als $\approx 1 \mu\text{m}^{-1}$.⁸¹

Es lässt sich zusammenfassen, dass die durch Restrukturierung der Cu-Oberfläche relaxierte Verspannung mit zunehmender Wachstumstemperatur zunimmt und bei 1000 °C maximal ist. Weiterhin wurde durch die simultane Bestimmung von ϵ_{OF} und ϵ_{NRA} der Mechanismus der Verspannungsrelaxation entschlüsselt. Die Verspannung senkrecht zur Rillenausbreitung wird durch Falten abgebaut. Anders als in der Literatur diskutiert, sind demnach nicht *entweder* Rillen auf der Cu-Oberfläche *oder* Graphenfalten für den Abbau kompressiver Verspannung verantwortlich.^{80,81} Es sind *beide* Mechanismen die zum Abbau der Verspannung beitragen. Durch die Bestimmung des Verspannungsabbaus verursacht durch einzelne Falten, konnte deren Dichte entlang ihrer Normalen ermittelt werden. Sie ist im berücksichtigten Temperaturbereich temperaturunabhängig.

3.2.3 Mechanismus des Verspannungsabbaus

Während des CVD-Prozesses befindet sich das Graphen im mechanischen Gleichgewicht mit der Oberfläche der polykristallinen Kupferfolie. Der angeschlossene Abkühlprozess induziert großflächige, biaxiale Verspannungen im Graphen. Dies geschieht auf Grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien. Da der Ausdehnungskoeffizient von Cu, α_{Cu} , größer ist als der des Graphens, α_{G} , und sich Graphen auf Grund starker Physisorption nicht frei auf dem Cu-Substrat bewegen kann, ist Graphen kompressiv verspannt. Bei genügend großer Verspannung, überwindet das kompressiv verspannte Graphen die Physisorption. Wie in der Abb. 2.14 gezeigt, bilden sich in der Folge sich Falten im Graphen auf der

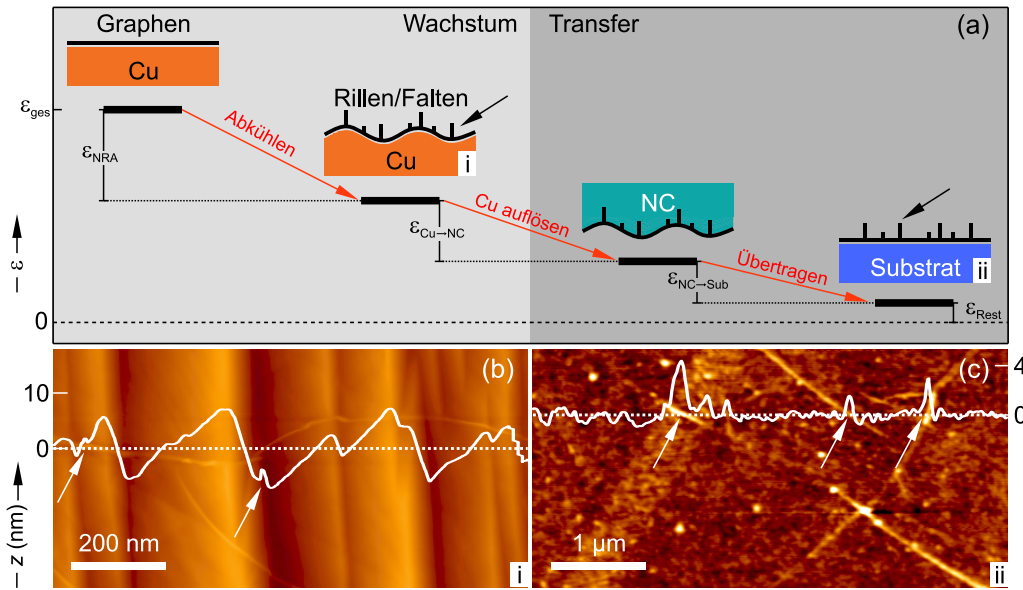


Abb. 3.10: (a) Schematische Darstellung des Verspannungsabbaus in großflächigem Graphen. Der Abbau von Verspannung findet schrittweise während des Wachstums- bzw. Transferprozesses statt und führt zu Rillen auf dem Cu-Substrat und zu Falten im Graphen. Die Falten sind mit Pfeilen gekennzeichnet. (b) und (c) zeigen AFM-Aufnahmen Graphen-bedeckter Cu- bzw. Glasoberflächen. Sie illustrieren Schema (i) und (ii). Die eingezeichneten Höhenprofile wurden entlang der gestrichelten Linien aufgenommen.

Cu-Oberfläche. Wie zuvor in Abb. 2.13 gezeigt, führt der Abbau von Verspannung ebenfalls zur Ausbildung von Rillen auf der Cu-Oberfläche.

Der schrittweise Verspannungsabbau von großflächigem Graphen wurde im Rahmen dieser Arbeit vollständig entschlüsselt. Die während des Transferprozesses von Graphen relaxierte Verspannung ist mit Hilfe von Raman-Spektroskopie bestimmt worden. Auch die Restverspannung im Graphen konnte mit dieser Technik ermittelt werden. Mit Hilfe von AFM-Experimenten wurde die während des Wachstums- bzw. Abkühlprozesses von Graphen abgebaute Verspannung quantifiziert. Abb. 3.10 fasst den gesamten Mechanismus des Verspannungsabbaus von großflächigem Graphen schematisch zusammen und verdeutlicht die phänomenologischen Hinweise auf den Verspannungsabbau mit Hilfe von AFM-Aufnahmen. In Abb. 3.10(a) ist der schrittweise Verspannungsabbau schematisch dargestellt. Im ersten Schritt bilden sich während des Abkühlens Rillen auf der Cu-Oberfläche und Falten im Graphen. Die dadurch abgebaute Verspannung ist mit ϵ_{NRA} gekennzeichnet. Nach dem Abkühlen ist der Wachstumsprozess abgeschlossen. Es folgt der Transfer des großflächigen Graphens. Das Graphen-bedeckte Cu-Substrat wird mit NC beschichtet und das Cu anschließend in wässriger FeCl_3 -Lösung aufgelöst. Mit dem Auflösen der Cu-Folie relaxiert weitere Verspannung $\epsilon_{\text{Cu} \rightarrow \text{NC}}$. Das Graphen wird mit Hilfe des NC-Supports auf ein Substrat, zum Beispiel Corning Eagle Borosilikatglas, übertragen. Der NC-Support wird mit Essigsäureethylester aufgelöst. Im Rahmen dieses

Tabelle 3.3: In dieser Arbeit ermittelte Verspannungskomponenten des schrittweisen Verspannungsabbaus in großflächigem Graphen, welches bei 900 °C auf Cu hergestellt wurde. ϵ_{ges} berechnet sich nach Gleichung (3.12) aus diesen Bestandteilen. Die zur Bestimmung verwendeten Techniken sind ebenfalls angegeben.

	ϵ (%)	Technik
$\epsilon_{\text{NRA}} (900^\circ\text{C})$	-0.57	AFM
$\epsilon_{\text{Cu} \rightarrow \text{NC}}$	-0.110 ± 0.021	Raman-Spektroskopie
$\epsilon_{\text{NC} \rightarrow \text{Sub}}$	-0.033 ± 0.004	Raman-Spektroskopie
ϵ_{Rest}	-0.015 ± 0.005	Raman-Spektroskopie
ϵ_{ges}	-0.73 ± 0.03	

Übertragungsschrittes wird weitere Verspannung $\epsilon_{\text{NC} \rightarrow \text{Sub}}$ abgebaut. Das übertragene Graphen weist die Restverspannung ϵ_{Rest} auf.

Abb. 3.10(b) stellt eine aus Abb. 2.14(a) bekannte AFM-Aufnahme einer bei 1000 °C mit Graphen beschichteten Cu-Oberfläche dar. Sie illustriert das mit (i) gekennzeichnete Schema. Gleichzeitig ist in dieser Abbildung das Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie dargestellt. Neben den Rillen sind Falten auf der Oberfläche vorhanden. Letztere sind im Höhenprofil mit weißen Pfeilen gekennzeichnet. Abb. 3.10(b) stellt eine Aufnahme der bei 1000 °C gewachsenen Graphenschicht, transferiert auf Corning Eagle Borosilikatglas dar. Diese Abbildung illustriert das mit (ii) gekennzeichnete Schema. Auch hier ist ein Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie eingezeichnet. Die Glasoberfläche ist im Vergleich zur Cu-Oberfläche nach der Graphendeposition relativ glatt. Es sind jedoch auch auf der Glasoberfläche Graphenfalten vorhanden. Sie sind ebenfalls mit weißen Pfeilen gekennzeichnet.

Von Ni *et al.*⁸⁰ wurden periodische Falten im Graphen nach dessen Transfer auf ein SiO₂/Si-Substrat gefunden. Diese Falten wiesen einen Abstand untereinander auf, welcher dem Rillenabstand im Cu-Substrat nach dem Wachstumsprozess entsprach. Die Falten auf dem Substrat wurden daher mit den Rillen im Cu in Verbindung gebracht. Die hier gezeigten Ergebnisse, widersprechen diesem Befund. Wie in Abb. 3.10(c) gezeigt, weist das Graphen nach dessen Transfer auf eine Glasoberfläche keine periodischen Falten auf. Die beobachteten Falten sind zufällig verteilt. Die Höhe und die Dichte der Falten auf dem Glassubstrat entsprechen denen der auf der Cu-Oberfläche vorhandenen Falten. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei den auf Glas nachgewiesenen Falten um Falten handelt, welche bereits beim Wachstumsprozess, nicht aber während des Transferprozesses entstanden sind. Das heißt, die Rillen verursachen keine weiteren Unebenheiten in transferiertem Graphen. Durch einen Temperschritt, lassen sich die Falten auf dem Glassubstrat entfernen.²⁶ Diese bereits auf dem Cu-Substrat während des Abkühlens aufgeworfenen Graphenfalten, kompensieren wie beschrieben eine Verspannung die der durch die Rillen abgebauten Verspannung entspricht. Falten bilden sich daher meist senkrecht zu den Rillen aus. Das Aufwerfen einer Graphenfalte geschieht

sprunghaft.^{157,158} Die Verspannung wird lokal durch die Falten abgebaut. Ist die Verspannung zum Aufwerfen einer Falte zu gering, verbleibt die Verspannung im Graphen. Das führt zu Verspannungsinhomogenitäten auf der Cu-Oberfläche. Diese können eine Ursache für die breite Streuung der Frequenzen der 2D Phonon-Mode ν_{2D} von Graphen auf Cu darstellen (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Durch die Kenntnis der schrittweise abgebauten Verspannungskomponenten lässt sich die Gesamtverspannung ϵ_{ges} berechnen. Sie ergibt sich nach

$$\epsilon_{\text{ges}} = \epsilon_{\text{NRA}} + \epsilon_{\text{Cu} \rightarrow \text{NC}} + \epsilon_{\text{NC} \rightarrow \text{Sub}} + \epsilon_{\text{Rest}}. \quad (3.12)$$

Die Tabelle 3.3 zeigt eine Aufstellung der Verspannungsbestandteile zusammen mit den für sie ermittelten Werten. Die verwendeten Techniken sind ebenfalls zugeordnet. Die gesamte abgebaute Verspannung in großflächigem Graphen, welches bei 900 °C auf Cu deponiert wurde, beträgt $\epsilon_{\text{ges}} = -0.73 \pm 0.03\%$.

Dieser Wert stimmt gut mit $\epsilon_{\text{ges}} = -0.88\%$ für Graphen auf Ir, publiziert von Hattab *et al.*¹⁵⁸ überein. Ein Vergleich dieser Werte ist aus drei Gründen legitim. Erstens sind die temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Cu und Ir sehr ähnlich.^{150,159} Zweitens sind die Bindungsenergien zwischen den Kohlenstoffatomen des Graphens und Cu bzw. Ir mit $E_{\text{Bdg}} = -0.030$ bzw. -0.033 eV je C-Atom nahezu identisch.¹⁶⁰ Drittens wurde das einlagige Graphen auf Ir zur Bestimmung von ϵ_{ges} über die gleiche Temperaturdifferenz von $\Delta T \approx 900$ K abgekühlt. Während des Abkühlens wurden die Gitterkonstanten des Ir-Substrates und die des Graphens *in situ* mit Hilfe von Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. *Low Energy Electron Diffraction*, LEED) bestimmt. Nach Gleichung (3.7) lässt sich daraus die ins Graphen induzierte Verspannung berechnen. Diese Technik ermöglichte es, zwei Fälle zu unterscheiden: 1. Verspannungsabbau durch die Ausbildung von Falten und 2. Verspannungsinduktion ins Graphengitter. Bleibt die Gitterkonstante des Graphens trotz Kontraktion des Substratgitters beim Abkühlen konstant, muss die Verspannung in Form von Falten abgebaut werden. Umgekehrt wird Verspannung ins Graphen induziert, wenn das Graphengitter beim Abkühlen der Kontraktion des Substratgitters folgt. In Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Mechanismus zum Verspannungsabbau, setzt sich die angegebene Gesamtverspannung von $\epsilon_{\text{ges}} = -0.88\%$ aus den Teilverspannungen $\epsilon_{\text{ges}} = \epsilon_{\text{Falten}} + \epsilon_{\text{Ir}}$ zusammen. Die während des Abkühlens durch Oberflächenrekonstruktion abgebaute Verspannung wird angegeben mit $\epsilon_{\text{Falten}} = -0.55\%$. In dieser Arbeit wurde ein Wert von $\epsilon_{\text{NRA}} = -0.57\%$ für diesen Verspannungsanteil ermittelt. Er stimmt mit diesem Wert gut überein und ist in Tabelle 3.3 aufgeführt. Wie zuvor gezeigt, ist dieser Verspannungsabbau gleichbedeutend mit dem Verspannungsabbau durch Falten. Hattab *et al.*¹⁵⁸ folgern ferner, dass Graphen selbst durch die Kontraktion des Ir-Gitters eine Verspannung von $\epsilon_{\text{Ir}} = -0.33\%$ aufnimmt. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert von $\epsilon_{\text{Cu}} = -0.158 \pm 0.030\%$ stimmt qualitativ damit überein.

3.2.4 Untersuchungen zur Kristallausrichtung der durch Oberflächenrestrukturierung gebildeten Cu-Facetten

Wie bereits mehrfach gezeigt, führt das Wachstum von großflächigem Graphen auf Grund von Verspannungsabbau zur Restrukturierung der Cu-Substratoberfläche. Es bilden sich charakteristische Rillen unter dem Graphen aus. Die Ausbreitung der Rillen ist gerichtet. Sie weisen über ausgedehnte Bereiche dieselbe Normale auf. Die Ausrichtung der Ausbreitungsnormalen verändert sich jedoch sprunghaft unter Graphen, welches über eine Cu-Korngrenze hinweg gewachsen ist, im Bereich der Korngrenze. Die charakteristische Form der unter großflächigem Graphen gebildeten Rillen im Cu-Substrat, wird daher erstmals mit der unterliegenden Cu-Kristallausrichtung in Verbindung gebracht. Die Kristallausrichtung der gebildeten Facetten ist unbekannt. Zur Aufklärung sind gleichzeitig Informationen zur Kristallausrichtung des unterliegenden Cu-Korns und Topographieinformationen über die gebildeten Facetten notwendig. Die Kombination von EBSD- und AFM-Daten liefert diese Informationen. Es wurden die in Abschnitt 2.2.3, Abb. 2.15 und Abb. 2.17 gezeigten Daten dazu herangezogen. In Tabelle 2.4 sind die Euler-Winkel der ermittelten Kristallausrichtungen aufgeführt. Diese wurden zur Berechnung einer Transformationsmatrix verwendet. Diese Matrix wurde genutzt, um die mittels AFM-Linescans (i)-(v) ermittelten Normalvektoren der Facettenfronten bzw. -rücken aus der Bildebene in die Kristallebene zu transformieren. Die Facettenfronten bzw. -rücken wurden zuvor mit Hilfe von linearen Ausgleichsrechnungen angepasst und ihre Normalvektoren daraus berechnet. Im letzten Schritt wurden diese Vektoren in Millersche Indizes umgerechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind für die Linescans (i)-(ii) des mit (α) gekennzeichneten und (iii)-(v) des mit (β) gekennzeichneten Graphenkristalls in zwei Polfiguren in Abb. 3.11 dargestellt. Die einzelnen Facettenfronten und -rücken des mit (α) gekennzeichneten Graphenkristalls gehören keinen niedrigindizierten Netzebenen an. Sie weisen jeweils unterschiedliche, höherindizierte Millersche Indizes auf. Das gleiche Ergebnis liefert die Auswertung der Kristallausrichtung der Facetten auf den Cu-Substratbereichen unter dem mit (β) markierten Graphenkristall. Es konnte demnach keine Vorzugsorientierung der Facetten gefunden werden. Die Dimension der Ordinate der in Abb. 2.17 gezeigten Linescans ist in Nanometern angegeben. Die Abszisse hingegen in Mikrometern. Sie unterscheiden sich demnach um drei Größenordnungen. Damit wird deutlich, dass die Facetten nur sehr flach gegenüber der Ausrichtung ihres Korns verkippt sind, sie weichen also nicht signifikant von der Kristallebene des Korns ab. Betrachtet man allerdings die Winkelabweichung der Ausbreitungsrichtung der Facettenfronten von den drei Netzebenenscharen höchster Symmetrie, so wird deutlich, dass die Facetten sich entlang mindestens einer dieser Ebenen mit geringer Abweichung ausbreiten. Die Winkelabweichungen sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Zusammengefasst heißt das, die Facetten selbst stellen keine Hochsymmetrieebenen dar. Die Ausrichtung des Cu-

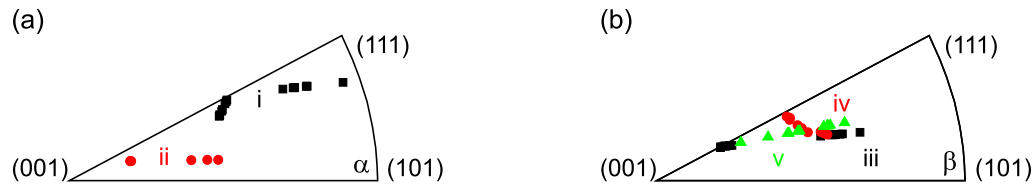


Abb. 3.11: Untersuchungen zur Kristallausrichtung von Cu-Substratfacetten unter Grapheneinkristallen. Die in (a) gezeigte Polfigur fasst die Kristallausrichtungen der Facetten zusammen, welche in Abb. 2.16(e) mit (i) bzw. (ii) markiert sind. Die in (b) gezeigte Polfigur fasst die Kristallausrichtungen der Facetten zusammen, welche in Abb. 2.16(f) mit (iii)-(v) markiert sind. Den untersuchten Grapheneinkristallen entsprechend, sind auch die hier gezeigten Polfiguren mit (α) bzw. (β) gekennzeichnet.

Kristalls gibt jedoch die Ausrichtung der Facettenfronten vor. Die Normale dieser Ausrichtung ist Teil mindestens einer Hochsymmetrieebene.

Es ist bekannt, dass die Anwesenheit bestimmter Fremdatome auf einer Cu-Oberfläche, sog. Coadsorbate, deren Oberflächenrekonstruktion beeinflussen. Hervorragend untersucht ist der Einfluss von Cl⁻. Bei der Elektrodeposition von Cu aus wässriger CuSO₄ Lösung führt die Zugabe von HCl zur Ausbildung von Cu-Stufen.¹⁶¹ Durch die Deposition von NaCl in Submonolayerkonzentrationen bei Temperaturen zwischen 300 und 600 K auf Cu(211)-Oberflächen, werden ebenfalls strukturelle Veränderungen auf atomarer Ebene verursacht.¹⁶² Das Ergebnis eines solchen Experimentes ist in Abb. 3.12(a) dargestellt. Das gezeigte Bild wurde mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops (engl. *Scanning Tunneling Microscope*, STM) aufgenommen. Die Cu(211)-Oberfläche rekonstruiert durch die Deposition von 0.6 Monolagen (ML) NaCl. Sie bildet sägezahnförmige (311) und (533) Facetten. Diese Strukturen weisen eine ausgesprochen hohe Ähnlichkeit mit den Strukturen auf, welche durch Graphen auf Cu hervorgerufen werden. Zum Vergleich ist in Abb. 3.12(b) eine Graphen-bedeckte Cu-Oberfläche gezeigt. Graphen wurde bei 1000 °C darauf deponiert. Beide Oberflächen weisen eine deutliche Ähnlichkeit auf. Die zuvor diskutierte Analyse der Kristallausrichtung von Facetten hat jedoch gezeigt, dass sich zwar derartige Facetten auf Cu ausbilden, die gebildeten Facetten jedoch keine einheitlichen Kristallausrichtungen aufweisen. Es wurde eine Vielzahl verschiedener Ausrichtungen gefunden (vgl. Abb. 3.11). Dies kann unter anderem daran liegen, dass die verwendete Cu-Folie polykristallin war. Eine Cu(211)-Oberfläche wurde

Tabelle 3.4: Winkelabweichungen der Ausbreitungsrichtung der Facettenfronten von den drei Hochsymmetrieebenen.

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
{111}	25.5°	5.8°	15.2°	2.5°	3.7°
{101}	1.3°	5.6°	9.4°	8.3°	16.0°
{001}	7.6°	11.1°	6.3°	2.8°	7.4°

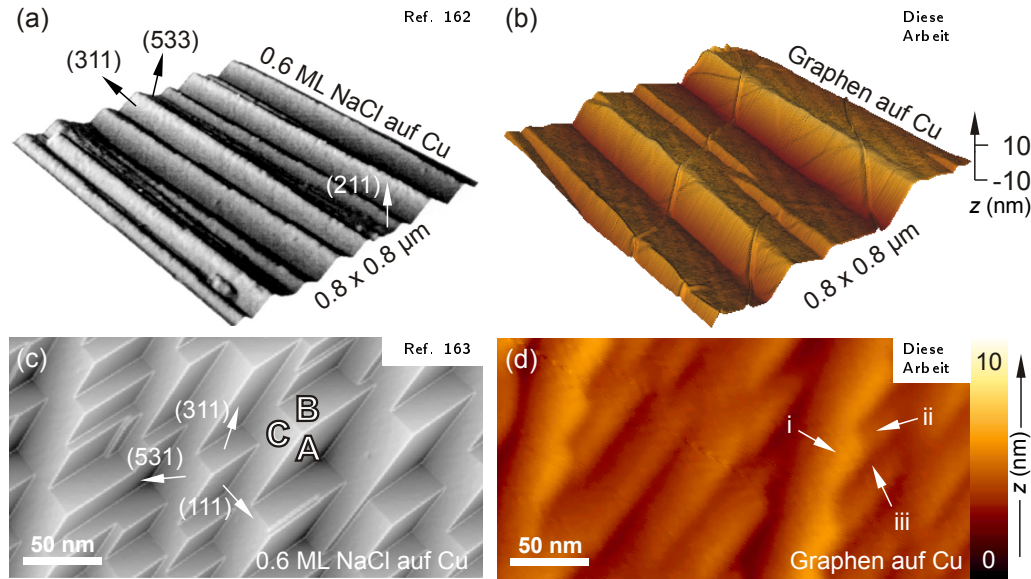


Abb. 3.12: Cu(211)-Oberfläche nach der Restrukturierung durch die Deposition von 0.6 ML NaCl (a). Die bevorzugt gebildeten Kristallausrichtungen sind Cu(533) und Cu(311). Die Abbildung ist teilweise adaptiert aus Ref. 162. In (b) ist eine durch die Deposition einer einlagigen Graphenschicht restrukturierte Cu-Oberfläche gezeigt. Die Größe des dargestellte Oberflächenausschnittes beträgt $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ und ist damit identisch mit (a). In (c) ist eine Cu(532)-Oberfläche nach der Restrukturierung durch die Deposition von 0.6 ML NaCl gezeigt. Die bevorzugt gebildeten Facetten weisen eine (111), (311) sowie (531)-Kristallausrichtung auf und sind mit A, B und C gekennzeichnet. Die Abbildung ist teilweise adaptiert aus Ref. 163. In (d) ist ein Ausschnitt einer Graphen-bedeckten, restrukturierte Cu-Oberfläche identischer Größe gezeigt. Drei gebildete Facetten sind beispielhaft mit (i), (ii) und (iii) gekennzeichnet.

nicht gezielt eingesetzt. So wäre es zu erklären, dass die Werte für die Kristallausrichtungen (311) und (533) nicht gehäuft in den Polfiguren der Abb. 3.11 auftreten.

Dass die Kristallorientierung der eingesetzten Cu-Oberfläche einen Einfluss auf die Topographie der Restrukturierung hat, haben Experimente an einer Cu(532)-Oberfläche gezeigt.¹⁶³ Auch dabei führte die Deposition von NaCl in Submonolayerkonzentrationen bei Temperaturen zwischen 300 und 600 K zu strukturellen Veränderungen auf atomarer Ebene. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abb. 3.12(c) dargestellt. Die Aufnahme wurde ebenfalls mit einem STM erstellt. Die Cu(532)-Oberfläche rekonstruiert durch Deposition von 0.6 ML NaCl. Es bilden sich dreiseitige Pyramiden. Die Seiten einer solchen Pyramide sind beispielhaft mit (A), (B) bzw. (C) gekennzeichnet. Ihnen werden die Orientierungen (111), (311) und (531) zugeordnet. Zum Vergleich ist in Abb. 3.12(d) eine Graphen-bedeckte Cu-Oberfläche gezeigt. Graphen wurde bei 950°C darauf deponiert. Beide Oberflächen weisen eine deutliche Ähnlichkeit auf. Auch unter dem Graphen sind pyramidenförmige Bereiche sichtbar. Die drei Seiten einer solchen Pyramide sind mit (i)-(iii) gekennzeichnet. Eine Zuordnung dieser Flächen zu einer bestimmten Kristallorientierung allein auf der

Grundlage ihrer topographischen Ähnlichkeit wurde nicht vorgenommen. Beispielsweise mit Hilfe von hochaufgelösten LEED-Experimenten wäre eine experimentelle Bestimmung der Kristallorientierungen der Pyramidenseiten möglich. Auch durch die Analyse charakteristischer Moiré-Muster ist eine Bestimmung möglich. Derartige Muster entstehen durch die Überlagerung der regelmäßigen Struktur des Graphens mit der regelmäßigen Kristallstruktur des Cu-Substrates. Die Identifikation einer Graphen-bedeckten Cu(311)-Facette mit Hilfe eines spezifischen Moiré-Musters ist experimentell belegt.¹⁶⁴ Eine STM-Aufnahme des in Abb. 3.12(d) mit (ii) gekennzeichnete Bereichs könnte ein solches Muster aufweisen.

Eine Cu(211)-Oberfläche weist Stufen auf. Wie oben gezeigt, führt die Deposition von NaCl darauf, zur Ausbildung von Rillen. Auf einer Cu(532)-Oberfläche stellen einzelne Cu-Atome Spitzen dar. Wie ebenfalls oben gezeigt, rekonstruiert sie in Anwesenheit von NaCl zu Pyramiden. Die makroskopische Kristallausrichtung hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Restrukturierung. Die Verringerung der Oberflächenenergie durch die Coadsorption von NaCl ist dafür ursächlich. Dieser Effekt ist anisotropisch und hängt von der Struktur des Coadsorbates ab. Je geringer die Gitterfehlانpassung ist, desto höher ist der Energiegewinn durch die Ausbildung der entsprechenden Oberfläche. Wie in Abb. 3.12 gezeigt, stellt die Cu(311)-Oberfläche eine Vorzugsorientierung bei der Restrukturierung in Anwesenheit von NaCl dar. Sie wird sowohl aus einer Cu(211)- als auch aus einer Cu(532)-Oberfläche gebildet. Die Cu(311)-Oberfläche weist Stufen auf. Sie haben einen Abstand von 4.23 \AA .¹⁶² Ihr doppelter Abstand beträgt somit 8.46 \AA . Der dreifache Atomabstand innerhalb einer Reihe beträgt 7.66 \AA . Die Gitterkonstante von NaCl beträgt $\vec{a}_{\text{NaCl}} = 5.62 \text{ \AA}$.¹⁶⁵ Somit berechnet sich der Abstand der Ionen im NaCl-Gitter zu $\sqrt{2}a_{\text{NaCl}} = 7.95 \text{ \AA}$. Die Gitterfehlانpassung einer Na(100)-Schicht auf einer Cu(311)-Oberfläche beträgt somit 6.0% reihenübergreifend und 3.8% innerhalb einer Reihe Cu-Atome. Trotz dieser Fehlanpassung ist die Bildung von Cu(311)-Oberflächen aus Cu(211) und Cu(532)-Oberflächen in Anwesenheit von NaCl energetisch begünstigt. Wie im Abschnitt 3.1 erwähnt, beträgt der Abstand der C-Atome im Graphen $a_{\text{Graphen}} = 1.42 \text{ \AA}$. Der dreifache Abstand beläuft sich demnach auf $3a_{\text{Graphen}} = 4.26 \text{ \AA}$. Die Gitterfehlانpassung einer Graphenschicht auf einer Cu(311)-Oberfläche beträgt somit 0.7% reihenübergreifend und 11.4% innerhalb einer Reihe Cu-Atome. Das Graphengitter ist auf einer Cu(311)-Oberfläche um 6° verdreht.¹⁶⁴ Dadurch wird vermutlich die beschriebene Anisotropie der Fehlanpassung ausgeglichen. Sie sollte daraufhin ähnliche Werte wie im Falle von NaCl annehmen. Es ist daher wahrscheinlich, dass Graphen die gleichen Restrukturierungsprozesse auf Cu-Oberflächen induziert wie NaCl und es sich somit bei der in Abb. 3.12(d) mit (ii) markierten Facette um eine Cu(311)-Oberfläche handelt.

Fazit:

Der Abbau von Verspannung im Rahmen des Wachstumsprozesses von großflächigem Graphen führt zur Ausbildung von Cu-Rillen und Graphenfalten. Der Betrag der Abgebauten Verspannung ist temperaturabhängig. Nach dem Wachstumsprozess ist das Graphen auf dem Cu-Substrat verspannt. Diese Verspannung relaxiert während des Transferprozesses unvollständig. Das übertragene Graphen ist restverspannt. Es weist Falten auf, welche bereits im Rahmen des Wachstumsprozesses entstanden sind. Die Faltendichte ist temperaturunabhängig. Die Facetten der restrukturierten Cu-Oberfläche stellen keine Hochsymmetrieebenen dar. Ihre Ausrichtung wird jedoch durch das unterliegende Cu-Korn vorgegeben.

3.3 Großflächiges Graphen auf dem Weg zur Bauelementintegration²

An natürlichem Graphen wurden bereits extreme Ladungsträgerbeweglichkeiten von $> 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen.¹¹ Aufgrund derartig hoher Werte haben solche Schichten das Potenzial, auch hohe Leitfähigkeiten aufzuweisen. Natürliches Graphen ist jedoch aufgrund seiner geringen Größen in seiner Anwendung beschränkt. Die Transformation des natürlichen Graphen in großflächige Graphenschichten unter Erhalt der herausragenden Eigenschaften dieses Materials, ist daher Voraussetzung für dessen Implementierung in großflächige Bauelemente. Weiterhin besteht ein Mangel an Kenntnis bezüglich der transportlimitierenden Streumechanismen in Graphen, welches unter Si vergaben wurde. Daher wird in diesem Abschnitt der Einfluss einer Elektronenstrahl-deponierten und -kristallisierten, 300 nm dünnen Si-Schicht auf die elektronischen Eigenschaften darunter vergrabenen Graphens aufgeklärt. Weiterhin werden Barriereigenschaften von Graphen, welches unter einer 10 µm dicken, Laser-kristallisierten Si-Schicht vergraben wurde, diskutiert.

3.3.1 Elektrische Eigenschaften

Graphen besteht buchstäblich nur aus Oberflächen. Die auf- und unterliegenden Substrate haben daher auf vergrabene Graphenschichten immensen Einfluss im Hinblick auf deren physikalische Eigenschaften. Die Deposition von amorphem Silizium sowie dessen Kristallisation verändern aufgrund dessen, die Eigenschaften der großflächigen Graphenschichten. Wegen der geringen Zustandsdichte in der Nähe der Dirac-Punkte führen lokalisierte elektrische Felder zu einer Veränderung des Ladungsträgergleichgewichtes und sind somit unter anderem in der Lage die Art der Majoritätsladungsträger in Graphen zu ändern. Auf Grund einer starken Kopplung elektronischer- und vibronischer Zustände,^{166,167} hat eine Feldeffektdotierung Einfluss auf die Frequenz der G Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphen.¹⁶⁸ Die Kenntnis dieses Einflusses in Verbindung mit der durch Hall-Messungen er-

²Teile der Ausführungen in diesem Kapitel sind erschienen in Ref. 90.

mittelten Ladungsträgerkonzentration, erlaubt eine Vorhersage der Frequenz der G Phonon-Mode. Wie in der Abb. 2.20 des Abschnitts 2.3.2 gezeigt, beträgt die Ladungsträgerkonzentrationen von Graphen welches unter amorphem Silizium vergraben ist $n = 1.1 \times 10^{12}$. In Graphen, welches unter polykristallinem Silizium vergaben ist beträgt sie $n = 2.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Wie beschrieben, handelt es sich bei den Ladungsträgern im Graphen, welches unter amorphem Silizium vergraben ist, um Elektronen. Im Graphen, welches unter polykristallinem Silizium vergraben ist, stellen Löcher die Majoritätsladungsträger dar. Die Berechnungen von Lazzeri *et al.*¹⁶⁸ ergeben eine asymmetrische Frequenzveränderung der G Phonon-Mode. Dabei übertrifft die durch p-Dotierung verursachte- die durch n-Dotierung verursachte Frequenzverschiebung. Laut diesen Berechnungen werden für die gezeigten Ladungsträgerkonzentrationen von Graphen vergaben unter amorphem Silizium bzw. polykristallinem Silizium, Frequenzverschiebungen der G Phonon-Mode von $\nu_{\text{bedeckt}} - \nu_{\text{unbedeckt}} \approx -5.5$ und $+16 \text{ cm}^{-1}$ erwartet. Diese Werte weichen jeweils um $\Delta\nu \approx 5 \text{ cm}^{-1}$ von den experimentell ermittelten Frequenzverschiebungen dieser Phonon-Mode von -1 und $+21 \text{ cm}^{-1}$ ab (vgl. Abb. 2.19 und Tab. 2.5).

Die ermittelten Abweichungen können der Akkumulation von kompressiver, biaxialer Verspannung durch den Abkühlprozess nach der Deposition von amorphem Silizium zugeschrieben werden. Wie bereits im Abschnitt 3.2.1 beschrieben, lässt sich nach Gleichung (3.5) die induzierte Verspannung mit Hilfe des Grüneisen-Parameters der G Phonon-Mode berechnen. Auch hier wurde der Wert der am häufigsten zitierten Arbeit von Mohiuddin *et al.*⁷⁸ herangezogen. Dieser beträgt $\gamma_G = 1.99$. In Verbindung mit der Frequenz der G Phonon-Mode von unverspanntem Graphen von $\nu_G^0 = 1583 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 2.9 in Abschnitt 2.2), ergibt sich daraus eine kompressive Verspannung von $\epsilon = 0.08\%$. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Kontraktion des amorphen Siliziums von 0.1% durch sein Abkühlen von 200°C nach erfolgter Deposition, sofern das Graphen dem Si-Gitter vollständig folgt.

Nicht nur die Frequenz der G Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphen wird durch Feldeffektdotierung beeinflusst. Ein ähnlicher Effekt wurde von Das *et al.*¹⁶⁹ in Raman-Messungen auch für die Frequenz der 2D Phonon-Mode von Graphen beobachtet. Wie die in Abb. 2.19 dargestellten und Tab. 2.5 zusammengefassten Daten zeigen, weist auch hier die 2D Phonon-Mode eine Frequenzverschiebung aufgrund von Feldeffektdotierung auf. Weiterhin zeigen diese Daten, dass auch die Frequenz der D Phonon-Mode dadurch verändert wird. Im Falle von Graphen welches mit amorphem Silizium bedeckt ist, betragen die Frequenzveränderungen $\nu_{\text{bedeckt}} - \nu_{\text{unbedeckt}} = -7$ bzw. -11 cm^{-1} für die D bzw. 2D Phonon-Mode. Im Falle Graphen, welches mit polykristallinem Silizium bedeckt ist, werden diese Verschiebungen positiv und betragen $\nu_{\text{bedeckt}} - \nu_{\text{unbedeckt}} = +14$ bzw. $+28 \text{ cm}^{-1}$. Wie im Abschnitt 3.1.2 beschrieben, sind im Streuprozess welcher für die 2D Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphen verantwortlich ist, zwei inelastische Streuprozesse an zwei Gitter-Phononen involviert. Daher wird er als Streuprozess zweiter

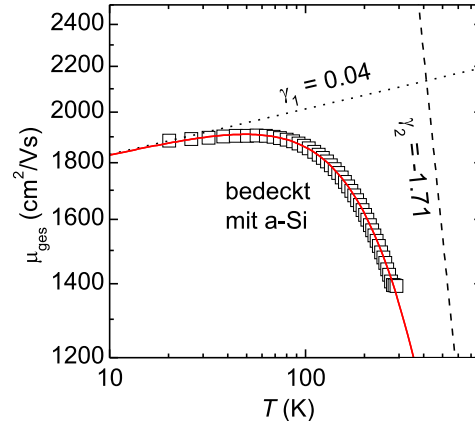


Abb. 3.13: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von unter a-Si vergrabenen Graphen in einer doppellogarithmischen Darstellung. Die gestrichelte und die gepunktete Linien repräsentieren Streumechanismen der Form $\mu_{1,2} \sim T^{\gamma_{1,2}}$. Die geschlossene, rote Linie stellt die mit $\gamma_1 = 0.04$ und $\gamma_2 = -1.71$ angepassten Daten dar.

Ordnung bezeichnet. Auch der Streuprozess welcher der D Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphen zu Grunde liegt, ist ein Streuprozess zweiter Ordnung. Darin sind jedoch eine elastische Streuung an einem Gitterdefekt und *nur eine* inelastische Streuung an einem Gitterphonon beteiligt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Daher ist die durch Feldeffektdotierung verursachte Frequenzverschiebung der D Phonon-Mode halb so groß wie die der 2D Phonon-Mode.

Der Ladungstransport im Graphen wird von der Kristallinität der aufliegenden Si-Schicht beeinflusst. Er ist im Falle von Graphen, welches unter amorphem Silizium vergraben ist, stark temperaturabhängig. Die Ladungsträgerbeweglichkeit und -konzentration im Falle von mit c-Si bedecktem Graphen hingegen, zeigen lediglich eine geringe Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 2.20). Weiterhin stimmen die Ergebnisse der Raman-Experimente gut mit den Ergebnissen der Hall-Messungen überein. Mit Hilfe beider Methoden wurde gezeigt, dass durch den Kristallisationsprozess die Majoritätsladungsträger von Elektronen zu Löchern wechseln. Dieses bisher unbekannte Verhalten ist eine direkte Konsequenz der Feldeffektdotierung des Graphens durch Ladungen an der Si-Grenzfläche. Während des Kristallisationsprozesses können durch die vom Elektronenstrahl eingebrachte Wärme negativ geladene Sauerstoff- und Bor-¹⁷⁰ sowie Pb-Zentren¹⁷¹ am Si/Graphen/Glas-Interface entstehen. Diese Spezies könnten für die beobachtete Feldeffektdotierung verantwortlich sein. Das vor allem Bor in hohen Konzentrationen im Corning Eagle Borosilikatglas vorhanden ist, haben die in Abb. 2.22 dargestellten Daten der durchgeführten SIMS-Experimente gezeigt. Weiterhin wurde durch diese Messungen belegt, dass eine wärmeinduzierte Diffusion von Verunreinigungen aus dem Glassubstrat zur Grenzfläche durchaus stattfinden kann.

Wie bereits erwähnt, besteht ein Kenntnismangel bezüglich transportlimitierender Streumechanismen im Graphen. Die wissenschaftlichen Diskussionen schließen sowohl die Streuung an Phononen des Substrats, als auch die klassische Störstellenstreuung ein.^{172,173} Zur Analyse der transportlimitierenden Streumechanismen ist die Ladungsträgerbeweglichkeit von unter a-Si vergrabenen Graphen in Abb. 3.13 in einer doppellogarithmischen Darstellung gezeigt. Das Auftreten eines Beweglichkeitsmaximums in dieser Darstellung deutet auf zwei konkurrierende Mechanismen hin, welche die Streuung der Ladungsträger in zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen beeinflussen. Die Daten können mit Hilfe eines einfachen Modells der Form $\mu_{1,2} \sim T^{\gamma_{1,2}}$ ausgewertet werden. Der Matthiessen-Regel¹⁷⁴ folgend, tragen die individuellen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_1 und μ_2 nach

$$\mu_{\text{ges}} = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \quad (3.13)$$

zur Gesamtladungsträgerbeweglichkeit μ_{ges} bei. Die in Abb. 3.13 dargestellten Daten, können durch zwei Funktionen erster Ordnung angepasst werden. Diese werden durch die gestrichelten- bzw. gepunkteten Linien repräsentiert. Sie liefert die Exponenten $\gamma_1 = 0.04$ bzw. $\gamma_2 = -1.71$ von zwei verschiedenen Streumechanismen. Unter Verwendung der linearen Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Temperatur, lässt sich nun die individuelle Ladungsträgerbeweglichkeit μ_1 verwenden, um die Leitfähigkeit

$$\sigma_1 = ne\mu_1 \sim n^{\gamma_1+1} \quad (3.14)$$

eines der individuellen Streumechanismen zu berechnen. Im Falle von Graphenbasierten Feldeffekttransistoren (FET) wird in der Regel ein linearer Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerkonzentration in Verbindung mit $\gamma_1 \approx 0$ gefunden. Üblicherweise wird dies einer Streuung an geladenen Störstellen zugeschrieben.¹⁷³ Daraus folgt, dass auch im hier untersuchten, mit amorphem Silizium bedeckten Graphen die Ladungsträgerbeweglichkeit bei tiefen Temperaturen durch Coulomb-Streuung an geladenen Störstellen limitiert wird. Ein steiler, negativer Anstieg von μ_{ges} ist ab $T > 50$ K zu beobachten. Der korrespondierende Exponent $\gamma_1 = -1.71$ deutet auf einen Phononenstreuprozess hin, wie er auch in konventionellen nicht-polaren Halbleitern zu beobachten ist.¹⁷² Das heißt, die in Abb. 3.13 dargestellten Daten zeigen eindeutig, dass der Ladungsträgertransport in Graphen welches mit a-Si bedeckt ist, bei höheren Temperaturen hauptsächlich durch Streuung an Phononen limitiert wird. Dieses Verhalten ist auch bei Raumtemperatur zu beobachten.

Die beobachteten Ladungsträgerbeweglichkeiten in Graphen welches unter amorphem Silizium vergraben ist, aber auch in unbedecktem Graphen, ist ein bis zwei Größenordnungen schlechter, als die in natürlichem Graphen.¹³ In natürlichem Gra-

phen wurden die Streuung an Phononen und durch Substratwechselwirkungen als transportlimitierende Streumechanismen ausgemacht. Es gelang daher durch die Deposition von Graphen auf hexagonales Bornitrid (h-BN), die Substratwechselwirkung zu verringern und die Ladungsträgerbeweglichkeit dadurch zu erhöhen.¹⁷⁵ Zusätzlich zu diesen beiden Streumechanismen wurde die reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit in CVD-Graphen einer höheren Defektkonzentration sowie Rückständen vom Wachstums- und Transferprozess zugeschrieben.¹⁷⁵ Der Einfluss der erhöhten Anzahl an Korngrenzen in CVD-Graphen (siehe zum Beispiel Abb. 2.15), wird kontrovers diskutiert. Intuitiv führt eine solche Erhöhung der Korngrenzenanzahl zu einer verringerten Ladungsträgerbeweglichkeit. Jedoch wurde gezeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit in einem engen Bereich nicht von der Größe der vermesenen Graphenschicht und somit nicht von der Anzahl der Korngrenzen abhängt.⁸⁰ Neben der gefundenen Streuung an geladenen Störstellen sowie an Phononen, sollten daher Verunreinigungen aus den Wachstums- und Transferprozessen und könnten Streuungen an Korngrenzen für die in dieser Arbeit beobachtete, gegenüber natürlichen Graphens verringerte, Ladungsträgerbeweglichkeit verantwortlich sein.

3.3.2 Eigenschaften von Graphen nach der Flüssigphasenkristallisation einer Si-Deckschicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Si-Deckschichten zweier unterschiedlicher Schichtdicken auf Graphen deponiert. Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften vergrabenen Graphens wurde eine 300 nm dünne Si-Schicht Elektronenstrahl-deponiert und anschließend in einem Festphasenkristallisationsprozess Elektronenstrahl-kristallisiert (vgl. Abschnitt 2.3.1). Zur Untersuchung der Barriereigenschaften von vergrabem Graphen wurde eine 10 μm dicke Si-Schicht ebenfalls Elektronenstrahl-deponiert, anschließend jedoch in einem Flüssigphasenkristallisationsprozess Laser-kristallisiert (vgl. Abschnitt 2.3.3). Die in den Abbildungen 2.19 und 2.21 dargestellten, zugehörigen Raman-Experimente haben gezeigt, dass die Graphenstruktur nach diesen Prozessen erhalten geblieben ist. Lediglich die Intensität der D Phonon-Mode im Raman-Spektrum von Graphen auf dem die 10 μm dicke Si-Schicht Laser-kristallisiert wurde, war im Vergleich zum Raman-Spektrum der unter 300 nm dünnem Si vergrabenen Graphenschicht deutlich erhöht. Diese Erhöhung wurde mit einer Schädigung der Graphenstruktur in Verbindung gebracht. Durch eine Auswertung des Intensitätsverhältnisses der D und G Phononen-Moden, I_D/I_G , kann diese Schädigung spezifiziert werden.

Bereits aus Raman-Experimenten an Graphitkristallen ist bekannt, dass das Intensitätsverhältnis I_D/I_G von der Größe der Graphitkristallite abhängt.¹³¹ So führt eine Verringerung der Kristallitgröße zu einer Intensitätserhöhung der D Phonon-Mode und somit zu einer Vergrößerung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G . Dieses Verhalten wurde bereits durch die in Abb. 2.3 dargestellten Raman-Spektren deutlich. Der Zusammenhang ist jedoch nicht linear, sondern geht durch ein Maximum

bei einer Kristallitgröße von $\approx 2 \text{ nm}$.⁴⁵ Das Intensitätsverhältnis der in Abb. 2.3 gezeigten D und G Phononen-Moden beträgt $I_D/I_G = 2.4$. Eine Übertragung des Zusammenhangs auf Graphen, ergibt gerade diese Kristallitgröße von $\approx 2 \text{ nm}$.

Im Falle größerer Graphenschichten kann das Intensitätsverhältnis I_D/I_G genutzt werden, um die Oberflächendefektdichte zu bestimmen.⁴⁶ Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G hängt dabei vom durchschnittlichen Defektabstand ab.^{44,113} Der beobachtete Zusammenhang ist dem zuvor beschriebenen der Kristallite ähnlich. Das Intensitätsverhältnis der in Abb. 2.3 gezeigten D und G Phononen-Moden beträgt $I_D/I_G = 4.5$. Damit beträgt der durchschnittliche Defektabstand in Graphen welches unter $10 \mu\text{m}$ dickem, Laser-kristallisiertem Si vergraben ist, $\approx 3.5 \text{ nm}$. Es wird jedoch zwischen *aktivierten* und *strukturell ungeordneten* Regionen im Graphengitter unterschieden. Letztere stellt einen echten Defekt, beispielsweise eine Vakanz, im Graphengitter dar. Als aktivierte Regionen werden Regionen in direkter Nachbarschaft zu strukturellen Defekten bezeichnet.^{44,113} Wie im Abschnitt 3.1.2 beschrieben, liegt der D Phonon-Mode ein Streuprozess zugrunde, welcher ein Gitterdefekt involviert. Aktivierte Regionen befinden sich nah genug an einem solchen notwendigen Defekt, dass ein durch den Raman-Laser angeregtes Elektron inelastisch daran gestreut werden kann. Ein optimales Verhältnis von Defekten und aktivierten Regionen, führt daher zu einer maximalen Intensität der D Phonon-Mode. Dies ist im diskutierten Spektrum des unter Laser-kristallisierten Si vergrabenen Graphens der Fall. Da das Graphengitter in den aktivierten Regionen vollständig erhalten geblieben ist, ist zu erwarten, dass derartige Graphenschichten noch elektronisch aktiv sind.

3.3.3 Barriereigenschaften

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Graphengrundstruktur auch nach der Laser-Kristallisation einer $10 \mu\text{m}$ dicken Si-Deckschicht erhalten bleibt. Beispielaufnahmen der untersuchten Proben vor der Laserkristallisation sind in Abb. 3.14 gezeigt. Abb. 3.14(a) zeigt einen Ausschnitt der Rückseite eines $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Corning Eagle Borosilikatglassubstrates wie es in Standardherstellungsprozessen für Dünnschichtsolarzellen zum Einsatz kommt. Darauf wurde großflächiges Graphen mit einer Abmessung von $0.75 \times 2.6 \text{ cm}^2$ nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren übertragen und anschließend eine $2.54 \times 2.54 \text{ cm}^2$ große, $10 \mu\text{m}$ dicke Si Schicht darauf Elektronenstrahl-deponiert. Bei Betrachtung der Glasrückseite nach der Deposition, ist die Graphenschicht mit bloßem Auge erkennbar. Abb. 3.14(a) zeigt die Rückseite des gesamten Glassubstrates mit insgesamt neun zur Kristallisation vorbereiteten Bereichen gleicher Abmessung.

Auf Grundlage der Erkenntnis, dass Graphen nach dem Laser-Kristallisationsprozess der Si-Schichten erhalten bleibt, wurde die Barrierefunktion des Graphens gegenüber Fremdatomen aus dem Glassubstrat untersucht. Wie im Abschnitt 2.3.3 beschrieben, wurden dazu SIMS-Messungen an einem Si/Graphen/Glas- sowie einem Si/Glas-Schichtstapel durchgeführt. Die in Abb. 2.22 dargestellten Daten zei-

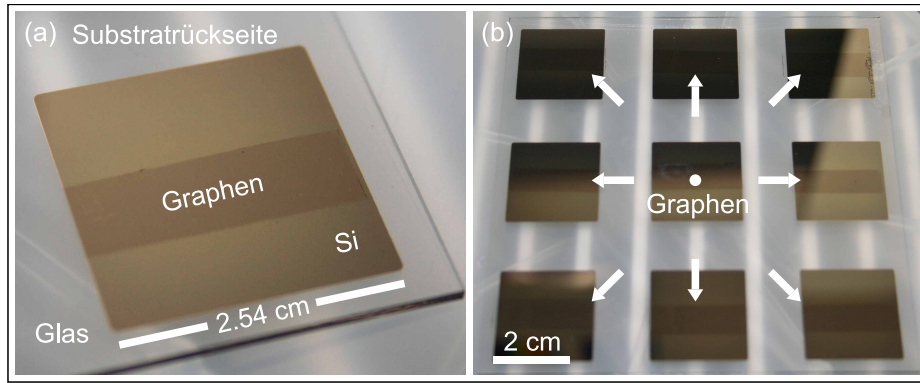


Abb. 3.14: Ausschnitt der Rückseite eines $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Corning Eagle Borosilikatglassubstrates mit vergrabem Graphen(a). Die Graphenschicht ist mit bloßem Auge erkennbar. In (b) ist das gesamte Substrat mit insgesamt neun Proben gezeigt. Die vergrabenen Graphenschichten sind jeweils $0.75 \times 2.6 \text{ cm}^2$ groß.

gen, dass eine einlagige Graphenschicht unter den eingesetzten Bedingungen keine Barriere für B, Al und Na aus dem unterliegenden Corning Eagle Borosilikatglas-substrat darstellt. Auffällig ist jedoch vor allem die Zunahme der Na-Konzentration um etwa eine Größenordnung vom Graphen-Interface zur Oberfläche der Si-Schicht. Dieses Verhalten wurde im Falle des Graphen-freien Schichtstapels nicht beobachtet.

Alkalimetallionen und allen voran Na-Ionen sind in vielen Kristallen sehr mobil. Beispielsweise wird ihre Diffusion zur Probenoberfläche *während* SIMS-Messungen beschrieben.¹⁷⁶ Da jedoch sowohl die Graphen-freie, als auch die Graphen-enthaltende Probe unter identischen Messbedingungen untersucht wurde, kann ein solcher Effekt ausgeschlossen werden. Die Löslichkeit von Na in Si ist temperaturabhängig.¹⁷⁷ Für die Raumtemperaturlöslichkeit von Na in Si wurden Werte von $7 \times 10^{15} - 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt.^{178–180} Der in dieser Arbeit ermittelte Maximalwert an der Si-Oberfläche beträgt $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Er ist somit kleiner als die Löslichkeit von Na in Si. Es kann jedoch eine rekristallisationsgetriebene Aufkonzentration, vergleichbar mit dem Zonenschmelzverfahren von Si, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Zunahme der Na-Konzentration entlang der Schichtnormalen wäre damit ein Hinweis auf das Rekristallisationsverhalten der Si-Schicht. Die Schicht ist demnach senkrecht und nicht wie erwartet lateral¹⁸¹ rekristallisiert. Da dieser Effekt lediglich im Graphen-enthaltenden Schichtstapel zu beobachten ist, kann dieses Verhalten dem Graphen zugrieben werden. Denkbar ist eine höhere laterale Wärmeabführung aufgrund der immensen Wärmeleitfähigkeit des Graphens,¹⁵ mit der ein Temperaturgradient entlang der Schichtnormalen verbunden ist. In den Graphen-freien Proben bildet sich der Temperaturgradient hingegen entlang der Ziehrichtung aus. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Ausbreitungsrichtung der Kristallisationsfront durch die Anwesenheit des Graphens geändert wird.

Fazit:

Großflächiges Graphen wurde unter amorphem Silizium vergraben. Durch die Deposition des Siliziums ändert sich der Majoritätsladungsträgertyp im Graphen zu Elektronen. Seine Struktur bleibt erhalten. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der so vergrabenen Graphenschicht wird sowohl durch die Streuung an geladenen Störstellen, als auch an Phononen limitiert. Die Kristallisation der Si-Deckschicht führt zu einer erneuten Änderung des Majoritätsladungsträgertyps. Das Graphen wird dadurch erneut p-leitend. Auch nach der Deposition und der Flüssigphasenkristallisation einer 10 µm dicken Si-Deckschicht, bleibt die Grundstruktur einer vergrabenen Graphenschicht erhalten. Einlagiges, großflächiges Graphen ist in einem solchen Prozess permeabel für B, Al und Na aus dem Corning Eagle Borosilikatglas, welches darin als Substrat dient.

4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Graphen mit einer Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ herzustellen und hinsichtlich seiner strukturellen, verspannungsmechanischen sowie optoelektronischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die Hauptziele der Arbeit wurden nicht nur erreicht, sondern übertroffen.

Natürliches Graphen wurde aus Graphit isoliert und mit Hilfe von Raman-Spektroskopie erfolgreich als einlagiges Graphen identifiziert. Es diente als ausgezeichnetes Referenzmaterial, ist jedoch auf Grund seiner Größe von wenigen Mikrometern im Hinblick auf seine Anwendung in Bauelementen beschränkt. Zur Erfüllung der gesetzten Ziele war daher die Herstellung großflächiger Graphenschichten auf alternativem Wege notwendig. Durch Optimierung eines adaptierten CVD-Prozesses zum Wachstum von Graphen auf Cu ist die Herstellung großflächiger Graphenschichten nun möglich.

Zur Zielstellung gehörte ebenfalls die Erarbeitung eines geeigneten Transferprozesses zur Überführung dieser Schichten vom Cu-Wachstumssubstrat auf Oberflächen beliebiger Materialien. Dafür wurde ein praktikabler, mehrstufiger Transferprozess entwickelt. Gleichzeitig wurde durch den Einsatz von NEXAFS-Spektroskopie unter Ausnutzung der Symmetrie der p_z -Orbitale des hergestellten Graphens dessen hochgeordnete Oberflächenausrichtung belegt. Die während der Optimierung des Wachstumsprozesses von Graphen weiterhin durchgeführten XPS-Experimente zeigten eine deutlich erhöhte Reinheit des hergestellten Graphens, so dass der Grundstein für die weitergehende Erforschung großflächigen Graphens gelegt war.

Der Einfluss einer bei hohen Temperaturen gewachsenen Graphenschicht auf die Oberfläche des Cu-Wachstumssubstrates war zu Beginn dieser Arbeit vollständig unbekannt. Gleiches galt für das verspannungsmechanische Verhalten des Graphens unter diesen Bedingungen. Mit Hilfe von AFM-Experimenten wurde in dieser Arbeit erstmals gezeigt, dass das Wachstum von Graphen auf Cu zu einer ausgeprägten Restrukturierung der Cu-Oberfläche durch Ausbildung von Nanorillen führt. Gleichzeitig wurden in diesen Experimenten Graphenfalten auf der Cu-Oberfläche gefunden. Durch sorgfältige Untersuchung der Restrukturierung wurde eine Temperaturabhängigkeit der Oberflächenvergrößerung festgestellt. Die Relaxation von kompressiver, biaxialer Verspannung während des Abkühlprozesses wurde als Ursache für die Graphen-induzierte Rillenbildung und das Aufwerfen von Graphenfalten ausgemacht. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie wurde der Transfer von Graphen als weiterer bedeutender Teilprozess identifiziert, in welchem die Verspannung re-

laxiert. Durch den Vergleich mit unverspanntem, natürlichem Graphen wurde eine Restverspannung nachgewiesen. Die Kombination dieser Erkenntnisse ermöglichte es, den Mechanismus des Verspannungsabbaus in CVD-Graphen vollständig zu entschlüsseln. Darüber hinaus wurde die in jedem Teilschritt abgebaute Verspannung quantifiziert.

Durch die kombinierte Durchführung von EBSD- und AFM-Experimenten an einzelnen Grapheneinkristallen einer unvollständig mit Graphen bedeckten Cu-Oberfläche wurde erstmals der Einfluss der makroskopischen Cu-Kristallausrichtung auf die Topographie der gebildeten Rillenstrukturen untersucht. Es wurde eine Abhängigkeit der Normalen der aufgeworfenen Rillen-Strukturen von den initialen Kristallausrichtungen der unterliegenden Cu-Körner gefunden. Dieser Zusammenhang wurde mit einer Verringerung der Oberflächenenergie durch Minimierung der Gitterfehlانpassung von Graphen auf der gebildeten Cu-Oberfläche begründet. Die bisher lediglich vermutete Identität partikulärer Nukleationskeime auf dem Cu-Wachstumssubstrat im CVD-Prozess wurde unter Einsatz von EDX-Experimenten zum ersten Mal aufgeklärt.

Bestmögliche optoelektronische Eigenschaften der hergestellten, großflächigen Graphenschichten waren von sehr großem Interesse. Mit Hilfe von Transmissionspektroskopie wurde eine Transmission von 97.6% für eine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große, auf Quarzglas transferierte Graphenschicht ermittelt und somit der angestrebte Wert von 97.7% des natürlichen Graphens als Referenzmaterial nahezu erreicht. Durch Hall-Messungen wurde die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit einer Graphenschicht zu $2070 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit den bisher berichteten Werten für wenige Quadratmikrometer großes, polykristallines Graphen überein. Die in dieser Arbeit vermessene Fläche von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ ist 5-6 Größenordnungen größer. Obwohl der negative Einfluss von Korngrenzen sowie anderen lateralen Defekten auf die elektronischen Eigenschaften des Graphens damit deutlich erhöht ist, wurde eine derart hohe Ladungsträgerbeweglichkeit beobachtet. Dies untermauert die hervorragende Qualität der hergestellten Schichten. Damit wurden die Grundlagen zur Implementierung der hergestellten, großflächigen Graphenschichten in Bauelemente wie Solarzellen geschaffen.

Über die gesetzten Ziele hinaus, wurde Graphen zur Überprüfung seiner Eignung als eingebetteter Kontakt in großflächigen, Si-basierten Bauelementen unter Si vergraben. Es wurde der Erhalt des Graphengitters gezeigt und eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $1393 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von unter a-Si vergrabenem Graphen gefunden. Weiterhin wurde gezeigt, dass das Graphengitter selbst nach der Festphasenkristallisation des Siliziums erhalten bleibt und eine $8 \times 8 \text{ mm}^2$ große, nach dem Kristallisationsprozess mit c-Si bedeckte Graphenfläche, eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $190 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufweist. Damit wurde erstmals die Kompatibilität großflächiger Graphenschichten mit Depositions- und Kristallisationsprozessen zur Herstellung großflächiger Bauelemente auf Si-Basis demonstriert. Darüber hinaus

wurde auch der Erhalt der Graphengrundstruktur nach der Flüssigphasenkristallisation von Si auf einer Graphen-bedeckten Glasoberfläche gezeigt. Der so erhaltene c-Si/Graphen/Glas-Schichtstapel wurde hinsichtlich der Barrierefunktion von Graphen gegenüber Fremdatomen aus dem Glassubstrat untersucht. Dabei wurde demonstriert, dass einlagiges Graphen unter den vorgegebenen Bedingungen keine Barriere für Atome wie B, Al und Na aus dem unterliegenden Glassubstrat darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde „state-of-the-art“ Graphen erfolgreich großflächig hergestellt, transferiert und umfassend charakterisiert. Auch wurde der Mechanismus des Verspannungsabbaus entschlüsselt. Darüber hinaus wurde das Potenzial demonstriert, welches die zukünftige Implementierung von großflächigem Graphen zur Ausnutzung seiner beeindruckenden optischen, elektronischen sowie mechanischen Eigenschaften in großflächige, Si-basierte Bauelemente besitzt. Diese Arbeit bildet damit den Grundstein zur Verwendung großflächigen Graphens in Si-Solarzellen aber auch in Hybrid-Solarzellen, organischen Solarzellen sowie in Graphen-basierten Feldeffekttransistoren, Touchscreens, uvm. Sie stellt unter Beweis, dass die substitutionelle Implementierung von Graphen anstelle bisher eingesetzter Materialien die Eigenschaften gesamter Bauelemente verbessern kann und Graphen somit zu Recht als Herzstück disruptiver Technologien bezeichnet wird.

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

a	Bindungslänge	(Å)
$\vec{a}_{1,2,3}$	Gittervektoren	
A	Absorption	(%)
$\vec{b}_{1,2}$	Basisvektoren des reziproken Gitters	
c	Konzentration	(Atome cm ⁻³)
c_{DL}	Nachweisgrenze der Konzentration	(Atome cm ⁻³)
d	Dicke	(m)
E	Energie	(J)
E_{Bdg}	Bindungsenergie	(eV)
E_{kin}	kinetische Energie	(eV)
E_L	Laserenergie	(J)
E^{LB}	Energie des Leitungsbandes	(eV)
E_{Photon}	Photonenenergie	(eV)
E^{VB}	Energie des Valenzbandes	(eV)
\vec{E}	Elektrische Feldvektor	
	linear polarisierten Lichts	
h	Höhe der Falten des Graphens	(nm)
I	Intensität	(counts mW ⁻¹ s ⁻¹) bzw. (willk. E.)
I_{2D}	Intensität der 2D Phonon-Mode	(counts mW ⁻¹ s ⁻¹) bzw. (willk. E.)
I_G	Intensität der G Phonon-Mode	(counts mW ⁻¹ s ⁻¹) bzw. (willk. E.)
k	Impuls	(kg m s ⁻¹)
n	Ladungsträgerdichte	(cm ⁻²)
t	Zeit	(s)
T	Transmission	(%)
T	Temperatur	(°C) bzw. (K)
V	Kristallvolumen	(m ³)
x	Weg	(m)
z	Oberflächenrauheit	(nm)

α	Feinstrukturkonstante	
α_{Cu}	thermischer Längenausdehnungs- koeffizient von Cu	(K ⁻¹)
α_{G}	thermischer Längenausdehnungs- koeffizient von Graphen	(K ⁻¹)
ϵ	Verspannung	(%)
γ	Grüneisen-Parameter	
γ_0	Tunnelmatrixelement	
$\gamma_{1,2}$	Temperaturpotenzen	
λ_{L}	Anregungswellenlänge eines Lasers	(nm)
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
ν	Frequenz	(cm ⁻¹)
ν^0	Referenzfrequenz von unverspanntem Graphen	(cm ⁻¹)
$\nu_{2\text{D}}$	Frequenz der 2D Phonon-Mode	(cm ⁻¹)
ν_{F}	Fermi-Geschwindigkeit	(m s ⁻¹)
ν_{G}	Frequenz der G Phonon-Mode	(cm ⁻¹)
ν^{Γ}	Phonon-Frequenz am Γ -Punkt	(cm ⁻¹)
ν^{K}	Phonon-Frequenz am K-Punkt	(cm ⁻¹)
$\bar{\nu}$	mittlere Frequenz	(cm ⁻¹)
$\phi_{1,2}$	Euler-Winkel	(°)
Φ	Euler-Winkel	(°)
ρ	elektrischer Widerstand	(Ω)
ρ_{Falten}	Graphenfaltendichte entlang ihrer Normalen	(μm^{-1})
ρ_{Schicht}	Schichtwiderstand	(Ω)
σ	Standardabweichung	
θ	Einstrahlwinkel	(°)

Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
a-Si	amorphes Silizium
arb.u.	arbitrary units
c-Si	kristallines Silizium
CVD	Chemical Vapor Deposition
CW	Continuos Wave
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DL	Detection Limit
DR	Dichroic Ratio
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EEE	Essigsäureethylester
FET	Feldeffekttransistor
FWHM	Full Width at Half Maximum
HAXPES	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LPC	Liquid Phase Crystallisation
LPE	Liquid Phase Exfoliation
MMC	Micro-Mechanical Cleavage
NC	Nitrocellulose
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
NRA	Cu-Nanorillen
PEY	Partial Electron Yield
PMMA	Polymethylmethacrylat
poly-Si	polykristallines Silizium
PVD	Physical Vapour Deposition
RD	Rolling Direction
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SPC	Solid Phase Crystallisation
STM	Scanning Tunneling Microscope
(SW)CNT	(Single-Wall) Carbon Nano Tube
TD	Transversal Direction
TEY	Total Electron Yield
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Geim, P. Kim. Carbon Wonderland. *Scientific American* **2008**, *298*, 90–97.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [3] A. K. Geim. Graphene prehistory. *Physica Scripta* **2012**, *2012*, 014003.
- [4] Y. Hancock. The 2010 Nobel Prize in physics-ground-breaking experiments on graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44*, 473001.
- [5] N. D. Mermin, H. Wagner. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Physical Review Letters* **1966**, *17*, 1133–1136.
- [6] E. Fradkin. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. *Physical Review B* **1986**, *33*, 3263–3268.
- [7] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 10451–10453.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- [9] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science* **2007**, *315*, 1379–1379.
- [10] B. Trauzettel. Von Graphit zu Graphen. *Physik Journal* **2007**, 39–44.
- [11] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* **2008**, *146*, 351–355.
- [12] N. Savage. Materials science: Super carbon. *Nature* **2012**, *483*, 30–31.

- [13] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, *Experimental review of graphene*, arXiv e-print 1110.6557, arXiv, **2011**.
- [14] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- [15] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8*, 902–907.
- [16] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320*, 1308–1308.
- [17] J. Grant, T. Haas. A study of Ru(0001) and Rh(111) surfaces using LEED and Auger electron spectroscopy. *Surface Science* **1970**, *21*, 76–85.
- [18] J. M. Blakely, J. S. Kim, H. C. Potter. Segregation of Carbon to the (100) Surface of Nickel. *Journal of Applied Physics* **1970**, *41*, 2693–2697.
- [19] A. Hayes, J. Chipman. Mechanism Of Solidification And Segregation In A Low-Carbon Rimming-Steel Ingot. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers* **1938**, *135*, 41.
- [20] J. J. Lander, H. E. Kern, A. L. Beach. Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon in Nickel: Reaction Rates of Nickel-Carbon Alloys with Barium Oxide. *Journal of Applied Physics* **1952**, *23*, 1305–1309.
- [21] A. Obraztsov, E. Obraztsova, A. Tyurnina, A. Zolotukhin. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon* **2007**, *45*, 2017–2021.
- [22] R. B. McLellan. The solubility of carbon in solid gold, copper, and silver. *Scripta Metallurgica* **1969**, *3*, 389–391.
- [23] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. Banerjee, L. Colombo, R. Ruoff. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
- [24] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y. Song, Y. Kim, K. Kim, B. Ozyilmaz, J. Ahn, B. Hong, S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 574–578.

- [25] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics* **2010**, *4*, 611–622.
- [26] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, R. M. Wallace. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂. *Applied Physics Letters* **2011**, *99*, 122108.
- [27] V. M. Pereira, A. H. C. Neto, *All-graphene integrated circuits via strain engineering*, arXiv e-print 0810.4539, arXiv, **2008**, Phys. Rev. Lett. 103, 046801 (2009).
- [28] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto. Strain Engineering of Graphene's Electronic Structure. *Physical Review Letters* **2009**, *103*, 046801.
- [29] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **1972**, *5*, 4709–4714.
- [30] S. Doniach, M. Sunjic. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1970**, *3*, 285.
- [31] V. Eswaraiiah, S. S. J. Aravind, S. Ramaprabhu. Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6800–6803.
- [32] L. Zhi, K. Müllen. A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1472–1484.
- [33] K. Kim, V. I. Artyukhov, W. Regan, Y. Liu, M. F. Crommie, B. I. Yakobson, A. Zettl. Ripping Graphene: Preferred Directions. *Nano Letters* **2012**, *12*, 293–297.
- [34] Z. Ni, H. Wang, J. Kasim, H. Fan, T. Yu, Y. Wu, Y. Feng, Z. Shen. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Letters* **2007**, *7*, 2758–2763.
- [35] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 187401.
- [36] M. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **2010**, *10*, 751–758.

- [37] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gun'ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. Ferrari, J. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 563–568.
- [38] S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman. Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1876–1881.
- [39] C. Shih, S. Lin, M. Strano, D. Blankschtein. Understanding the Stabilization of Liquid-Phase-Exfoliated Graphene in Polar Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Kinetic Theory of Colloid Aggregation. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14638–14648.
- [40] L. Cote, F. Kim, J. Huang. Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1043–1049.
- [41] E. Widenkvist, D. Boukhvalov, S. Rubino, S. Akhtar, J. Lu, R. Quinlan, M. Katsnelson, K. Leifer, H. Grennberg, U. Jansson. Mild sonochemical exfoliation of bromine-intercalated graphite: a new route towards graphene. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2009**, *42*.
- [42] F. Torrasi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P. J. Paul, D. Chu, A. C. Ferrari. Inkjet-Printed Graphene Electronics. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2992–3006.
- [43] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **2009**, *473*, 51–87.
- [44] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, *48*, 1592–1597.
- [45] A. C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [46] A. Jorio, M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete. Raman study of ion-induced defects in N-layer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 334204.
- [47] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, D. Hobara.

- Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 023112–023112–4.
- [48] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4359–4363.
- [49] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- [50] S. Kumar, N. McEvoy, T. Lutz, G. Keeley, V. Nicolosi, C. Murray, W. Blau, G. Duesberg. Gas phase controlled deposition of high quality large-area graphene films. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1422–1424.
- [51] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, T. Michely. Structure of epitaxial graphene on Ir(111). *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 043033.
- [52] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff. Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2816–2819.
- [53] J. K. Wassei, M. Mecklenburg, J. A. Torres, J. D. Fowler, B. C. Regan, R. B. Kaner, B. H. Weiller. Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper from Methane, Ethane and Propane: Evidence for Bilayer Selectivity. *Small* **2012**, *8*, 1415–1422.
- [54] P. Zhao, A. Kumamoto, S. Kim, X. Chen, B. Hou, S. Chiashi, E. Einarsson, Y. Ikuhara, S. Maruyama. Self-Limiting Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer Graphene from Ethanol. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 10755–10763.
- [55] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* **2010**, *468*, 549–552.
- [56] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J. M. Tour. Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7601–7607.
- [57] X. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, X. Zhu, H. Yuan, A. R. Hight Walker, Z. Liu, L. Peng, C. A. Richter. Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9144–9153.
- [58] M. Kraft. Optische und elektrische Charakterisierung von großflächigen Graphenschichten. *Masterarbeit* **2012**, 1–53.

- [59] C. Cervetti, B. Gorshunov, E. Zhukova, M. Dressel, K. Kern, M. Burghard, L. Bogani, *Characterization of large-scale graphene CVD with far-infrared radiation (DPG Frühjahrstagung 2013, Regensburg)*, **2013**.
- [60] P. E. Trevisanutto, C. Giorgetti, L. Reining, M. Ladisa, V. Olevano. Ab Initio GW Many-Body Effects in Graphene. *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 226405.
- [61] V. Lee, C. Park, C. Jaye, D. A. Fischer, Q. Yu, W. Wu, Z. Liu, J. Bao, S.-S. Pei, C. Smith, P. Lysaght, S. Banerjee. Substrate Hybridization and Ripping of Graphene Evidenced by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 1247–1253.
- [62] V. Lee, L. Whittaker, C. Jaye, K. M. Baroudi, D. A. Fischer, S. Banerjee. Large-Area Chemically Modified Graphene Films: Electrophoretic Deposition and Characterization by Soft X-ray Absorption Spectroscopy. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3905–3916.
- [63] H.-K. Jeong, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, L. Colakerol, P.-A. Glans, M. H. Jin, K. E. Smith, Y. H. Lee. Comment on “Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene”. *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 099701.
- [64] G. Venugopal, K. Krishnamoorthy, R. Mohan, S.-J. Kim. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *132*, 29–33.
- [65] C. Powell. Recommended Auger-electron kinetic energies for 42 elemental solids. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2010**, *182*, 11–18.
- [66] G. Schön. High resolution Auger electron spectroscopy of metallic copper. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1972**, *1*, 377–387.
- [67] S. Yumitori. Correlation of C1s chemical state intensities with the O1s intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples. *Journal of Materials Science* **2000**, *35*, 139–146.
- [68] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr., R. S. Ruoff. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* **2009**, *47*, 145–152.
- [69] C. Kozlowski, P. M. A. Sherwood. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon-fibre surfaces. Part 4.–The effect of electrochemical treatment in nitric acid. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 2099–2107.

- [70] R. Hawaldar, P. Merino, M. R. Correia, I. Bdikin, J. Gracio, J. Mendez, J. A. Martin-Gago, M. K. Singh. Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot Filament Thermal Chemical Vapor Deposition. *Scientific Reports* **2012**, *2*.
- [71] J. Russat. Characterization of polyamic acid/polyimide films in the nanometric thickness range from spin-deposited polyamic acid. *Surface and Interface Analysis* **1988**, *11*, 414–420.
- [72] A.F., L. Dollard, P. Norman, C. Pottage, M. Roberts. The reactivity of copper clusters supported on carbon studied by XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1999**, *98-99*, 223–233.
- [73] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie (Minnesota), USA, **1995**.
- [74] B. R. Strohmeier, D. E. Levden, R. Field, D. M. Hercules. Surface spectroscopic characterization of CuAl_2O_3 catalysts. *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 514–530.
- [75] G. V. Troppenz, M. A. Gluba, M. Kraft, J. Rappich, N. H. Nickel. Strain relaxation in graphene grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics (in press)* **2013**, 1–4.
- [76] S. D. Costa, A. Righi, C. Fantini, Y. Hao, C. Magnuson, L. Colombo, R. S. Ruoff, M. A. Pimenta. Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates. *Solid State Communications* **2012**, *152*, 1317–1320.
- [77] C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz. Raman imaging of doping domains in graphene on SiO_2 . *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 241907.
- [78] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Physical Review B* **2009**, *79*, 205433.
- [79] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C. N. Lau. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 562–566.
- [80] G.-X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, H. R. Kim, A. Pachoud, Y. S. Kim, C.-L. Tan, D. Im, J.-H. Ahn, B. H. Hong, B. Oezylmaz. Quasi-Periodic Nanoripples in

- Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition and Its Impact on Charge Transport. *Acs Nano* **2012**, *6*, 1158–1164.
- [81] Y. Zhang, T. Gao, Y. Gao, S. Xie, Q. Ji, K. Yan, H. Peng, Z. Liu. Defect-like Structures of Graphene on Copper Foils for Strain Relief Investigated by High-Resolution Scanning Tunneling Microscopy. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4014–4022.
- [82] R. M. Jacobberger, M. S. Arnold. Graphene Growth Dynamics on Epitaxial Copper Thin Films. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 871–877.
- [83] J. M. Elson, J. P. Rahn, J. M. Bennett. Relationship of the total integrated scattering from multilayer-coated optics to angle of incidence, polarization, correlation length, and roughness cross-correlation properties. *Applied Optics* **1983**, *22*, 3207–3219.
- [84] J. E. Harvey, S. Schröder, N. Choi, A. Duparre. Total integrated scatter from surfaces with arbitrary roughness, correlation widths, and incident angles. *Optical Engineering* **2012**, *51*, 013402–1.
- [85] S. Sharma, G. Kalita, M. E. Ayhan, K. Wakita, M. Umeno, M. Tanemura. Synthesis of hexagonal graphene on polycrystalline Cu foil from solid camphor by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science* **2013**, *48*, 7036–7041.
- [86] S. Chen, W. Cai, R. D. Piner, J. W. Suk, Y. Wu, Y. Ren, J. Kang, R. S. Ruoff. Synthesis and Characterization of Large-Area Graphene and Graphite Films on Commercial Cu-Ni Alloy Foils. *Nano Letters* **2011**, *11*, 3519–3525.
- [87] W. H. Miller, *A treatise on crystallography*, J. & J. J. Deighton, Cambridge, **1839**.
- [88] H. J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science 1st ed.*, Butterworths, London, **1982**.
- [89] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. A. Stach, J. Bao, S.-S. Pei, Y. P. Chen. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials* **2011**, *10*, 443–449.
- [90] M. A. Gluba, D. Amkreutz, G. V. Troppenz, J. Rappich, N. H. Nickel. Embedded graphene for large-area silicon-based devices. *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 073102.
- [91] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim. A roadmap for graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.

- [92] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science* **2012**, *335*, 442–444.
- [93] A. Zwick, R. Carles. Multiple-order Raman scattering in crystalline and amorphous silicon. *Physical Review B* **1993**, *48*, 6024–6032.
- [94] N. Nakanishi, H. Arie, Y. Kunimune, T. Ide, Y. Hirose, N. Hattori, T. Koyama. Study of strain fields caused by crystallization of boron doped amorphous silicon using scanning transmission electron microscopy convergent beam electron diffraction method. *Journal of Applied Physics* **2012**, *112*, 043518.
- [95] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, 198–201.
- [96] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 491–495.
- [97] S. Lee, K. Lee, Z. Zhong. Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **2010**, *10*, 4702–4707.
- [98] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon* **2011**, *49*, 4122–4130.
- [99] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.-Y. Ju, J. Edgeworth, X. Li, C. W. Magnuson, A. Velamakanni, R. D. Piner, J. Kang, J. Park, R. S. Ruoff. Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1321–1327.
- [100] T. Kunz, I. Burkert, R. Auer, R. Brendel, W. Buss, H. von Campe, M. Schulz, *Silicon carbide barrier layer on ceramic substrates for crystalline silicon thin-film modules with an integrated series connection*, Wcpec-3 Organizing Committee, Tokyo, **2003**.
- [101] Y. Yan, X. Li, R. Dhere, M. Al-Jassim, K. Jones, M. Young, M. Scott, *SiO₂ as barrier layer for Na out-diffusion from soda-lime glass in 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 002519–002521.
- [102] M. A. Green, M. J. Keevers. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **1995**, *3*, 189–192.
- [103] M. A. Green. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 1305–1310.

- [104] G. E. J. Jr, D. H. Lowndes. Optical absorption coefficient of silicon at $1.152\ \mu\text{m}$ at elevated temperatures. *Applied Physics Letters* **1982**, *41*, 594–596.
- [105] G. Kolb, T. Salbert, G. Abstreiter. Raman-microanalysis of strain and crystal orientation in laser-crystallized silicon. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1991**, *341*, 166–170.
- [106] T. Englert, G. Abstreiter, J. Pontcharra. Determination of existing stress in silicon films on sapphire substrate using Raman spectroscopy. *Solid-State Electronics* **1980**, *23*, 31–33.
- [107] U. Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Physical Review* **1961**, *124*, 1866–1878.
- [108] K. Jin, S. Pan, G. Yang. Fano effect of resonant Raman scattering in a semiconductor quantum well. *Physical Review B* **1994**, *50*, 8584–8588.
- [109] N. H. Nickel, P. Lengsfeld, I. Sieber. Raman spectroscopy of heavily doped polycrystalline silicon thin films. *Physical Review B* **2000**, *61*, 15558–15561.
- [110] A. Geim, K. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183–191.
- [111] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- [112] W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R. S. Ruoff. Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **2010**, *10*, 1645–1651.
- [113] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [114] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, **2012**.
- [115] V. Gavryushin, *Graphene Brillouin Zone and Electronic Energy Dispersion*, **2013**. <http://demonstrations.wolfram.com/GrapheneBrillouinZoneAndElectronicEnergyDispersion/>.
- [116] P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Physical Review* **1947**, *71*, 622–634.
- [117] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 109–162.
- [118] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, Y. R. Shen. Gate-Variable Optical Transitions in Graphene. *Science* **2008**, *320*, 206–209.

- [119] M. S. Dresselhaus. One researcher's impressions of Graphene 2012. *MRS Bulletin* **2012**, *37*, 621–622.
- [120] H. Petroski, *The pencil: a history of design and circumstance*, Knopf, New York, **1990**.
- [121] A. Ubbelohde. The anisotropy of graphite. *Endeavour* **1965**, *24*, 63–68.
- [122] X. Lu, M. Yu, H. Huang, R. S. Ruoff. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269.
- [123] J. Henrie, S. Kellis, S. Schultz, A. Hawkins. Electronic color charts for dielectric films on silicon. *Optics Express* **2004**, *12*, 1464–1469.
- [124] P. Blake, E. Hill, A. Neto, K. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. Booth. Making graphene visible. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*.
- [125] V. Yu, M. Hilke. Large contrast enhancement of graphene monolayers by angle detection. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 151904–151904–3.
- [126] J. Kang, S. Hwang, J. H. Kim, M. H. Kim, J. Ryu, S. J. Seo, B. H. Hong, M. K. Kim, J.-B. Choi. Efficient Transfer of Large-Area Graphene Films onto Rigid Substrates by Hot Pressing. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5360–5365.
- [127] L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, A. Jorio. Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges. *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 247401.
- [128] X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, H. Son, Y.-P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. Controlled Formation of Sharp Zigzag and Armchair Edges in Graphitic Nanoribbons. *Science* **2009**, *323*, 1701–1705.
- [129] B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L. P. Biro, K. v. Klitzing, J. H. Smet. Raman Scattering at Pure Graphene Zigzag Edges. *Nano Letters* **2010**, *10*, 4544–4548.
- [130] C. V. Raman, K. S. Krishnan. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, *121*, 501–502.
- [131] F. Tuinstra. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *53*, 1126.
- [132] J. Holden, P. Zhou, X.-X. Bi, P. Eklund, S. Bandow, R. Jishi, K. Das Chowdhury, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Raman scattering from nanoscale carbons generated in a cobalt-catalyzed carbon plasma. *Chemical Physics Letters* **1994**, *220*, 186–191.

- [133] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, F. Mauri. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. *Physical Review B* **2008**, *78*, 081406.
- [134] D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, M. A. Pimenta. Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Physical Review B* **2007**, *76*, 233407.
- [135] J. D. Bernal. The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1924**, *106*, 749–773.
- [136] L. G. Cancado, A. Reina, J. Kong, M. S. Dresselhaus. Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite. *Physical Review B* **2008**, *77*, 245408.
- [137] L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. Castro Neto, M. A. Pimenta. Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Physical Review B* **2007**, *76*, 201401.
- [138] P. Poncharal, A. Ayari, T. Michel, J. Sauvajol. Raman spectra of misoriented bilayer graphene. *Physical Review B* **2008**, *78*.
- [139] L. G. Cancado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Grueneis, A. G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite. *Physical Review B* **2002**, *66*, 035415.
- [140] L. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, N. Speziali, A. Jorio, M. Pimenta. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon* **2008**, *46*, 272–275.
- [141] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**.
- [142] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. Sambasivan, D. A. Fischer, J. A. Misewich, S. S. Wong. Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Investigations of Order in Carbon Nanotube-Based Systems. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8489–8495.
- [143] P. Poulin, B. Vigolo, P. Launois. Films and fibers of oriented single wall nanotubes. *Carbon* **2002**, *40*, 1741–1749.
- [144] A. P. Smith, H. Ade. Quantitative orientational analysis of a polymeric material (Kevlar fibers) with x-ray microspectroscopy. *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 3833–3835.

- [145] M. Schriver, W. Regan, W. J. Gannett, A. M. Zaniwski, M. F. Crommie, A. Zettl. Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse Than Nothing. *ACS Nano* **2013**, 7, 5763–5768.
- [146] P. Keil, D. Luetzenkirchen-Hecht, R. Frahm, *Investigation of room temperature oxidation of Cu in air by Yoneda-XAFS in X-Ray Absorption Fine Structure-XAFS13*, Vol. 882, B. Hedman, P. Painetta (Eds.), Amer Inst Physics, Melville, **2007**, pp. 490–492.
- [147] Y. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki. Oxidation Mechanism of Copper at 623–1073 K. *Materials Transactions* **2002**, 43, 2173–2176.
- [148] D. Tahir, S. Tougaard. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, 24, 175002.
- [149] T. Espinosa, J. Sanes, Ana-Eva Jimenez, M.-D. Bermudez. Surface interactions, corrosion processes and lubricating performance of protic and aprotic ionic liquids with OFHC copper. *Applied Surface Science* **2013**, 273, 578–597.
- [150] T. Hahn. Thermal Expansion of Copper from 20 to 800 K - Standard Reference Material 736. *Journal of Applied Physics* **1970**, 41, 5096.
- [151] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, S. Ryu. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nature Communications* **2012**, 3, 1024.
- [152] C. Metzger, S. Remi, M. Liu, S. V. Kusminskiy, A. H. Castro Neto, A. K. Swan, B. B. Goldberg. Biaxial Strain in Graphene Adhered to Shallow Depressions. *Nano Letters* **2009**, 10, 6–10.
- [153] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Casiraghi. Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain: Bubbles and Balloons. *Nano Letters* **2012**, 12, 617–621.
- [154] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, O. G. Schmidt. Stretchable Graphene: A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining. *Nano Letters* **2010**, 10, 3453–3458.
- [155] V. Yu, E. Whiteway, J. Maassen, M. Hilke. Raman spectroscopy of the internal strain of a graphene layer grown on copper tuned by chemical vapor deposition. *Physical Review B* **2011**, 84, 205407.
- [156] D. Yoon, Y.-W. Son, H. Cheong. Strain-Dependent Splitting of the Double-Resonance Raman Scattering Band in Graphene. *Physical Review Letters* **2011**, 106, 155502.

- [157] A. T. N'Diaye, R. v. Gastel, A. J. Martinez-Galera, J. Coraux, H. Hattab, D. Wall, F.-J. M. z. Heringdorf, M. H.-v. Hoegen, J. M. Gomez-Rodriguez, B. Poelsema, C. Busse, T. Michely. In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 113056.
- [158] H. Hattab, A. T. N Diaye, D. Wall, C. Klein, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen. Interplay of Wrinkles, Strain, and Lattice Parameter in Graphene on Iridium. *Nano Letters* **2012**, *12*, 678–682.
- [159] G. Ferah, K. Colakoglu, Y. O. Ciftci, S. Ozgen, S. Kazanc. A molecular dynamics study on iridium. *Central European Journal of Physics* **2007**, *5*, 207–220.
- [160] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace, K. Cho. First-principles study of metal-graphene interfaces. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, 123711.
- [161] Y. I. Yanson, M. J. Rost. Structural Accelerating Effect of Chloride on Copper Electrodeposition. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 2454–2458.
- [162] S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, K. H. Rieder. Self-Organized Patterning of an Insulator-on-Metal System by Surface Faceting and Selective Growth: NaCl/Cu(211). *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 123–126.
- [163] S. Fölsch, A. Riemann, J. Repp, G. Meyer, K. H. Rieder. From atomic kinks to mesoscopic surface patterns: Ionic layers on vicinal metal surfaces. *Physical Review B* **2002**, *66*, 161409.
- [164] H. I. Rasool, E. B. Song, M. J. Allen, J. K. Wassei, R. B. Kaner, K. L. Wang, B. H. Weiller, J. K. Gimzewski. Continuity of Graphene on Polycrystalline Copper. *Nano Letters* **2011**, *11*, 251–256.
- [165] Z. Jie, C. Xiang-Lei, Y. Bang-Jiao. Relationship between positron bulk lifetime and lattice constants-research on NaCl-type crystals. *Chinese Physics B* **2010**, *19*.
- [166] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson. Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite. *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 185503.
- [167] W. Kohn. Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal. *Physical Review Letters* **1959**, *2*, 393–394.
- [168] M. Lazzeri, F. Mauri. Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 266407.

- [169] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 210–215.
- [170] H. Park, B. Choi, A. Steigerwald, K. Varga, N. Tolk. Annealing effect in boron-induced interface charge traps in Si/SiO₂ systems. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 023711.
- [171] G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, P. J. Caplan, N. M. Johnson. Interface traps and Pb centers in oxidized (100) silicon wafers. *Applied Physics Letters* **1986**, *49*, 348–350.
- [172] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 206–209.
- [173] J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, M. Ishigami. Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics* **2008**, *4*, 377–381.
- [174] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, **2007**.
- [175] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, A. Zettl. Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 242105.
- [176] S. Krivec, T. Detzel, M. Buchmayr, H. Hutter. On the temperature dependence of Na migration in thin SiO₂ films during ToF-SIMS O²⁺ depth profiling. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 25–32.
- [177] J. Songster, A. D. Pelton. The Na-Si (sodium-silicon) system. *Journal of Phase Equilibria* **1992**, *13*, 67–69.
- [178] E. Parry, M. Porter, J. McCaldin. The solubility of sodium in silicon. *Solid-State Electronics* **1969**, *12*, 500–502.
- [179] J. McCaldin, M. Little, A. Widmer. The solubility of sodium in silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1965**, *26*, 1119–1123.
- [180] L. Svob. Solubility and diffusion coefficient of sodium and potassium in silicon. *Solid-State Electronics* **1967**, *10*, 991–996.
- [181] I. N. Miaoulis, P. Y. Wong, S. M. Yoon, R. D. Robinson, C. K. Hess. Thermal Analysis of Zone-Melting Recrystallization of Silicon-on-Insulator Structures with an Infrared Heat Source: An Overview. *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, *139*, 2687–2695.

- [182] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen. Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2301–2305.
- [183] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, J. Hone. Phonon Softening and Crystallographic Orientation of Strained Graphene Studied by Raman Spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 7304–7308.
- [184] T. Yu, Z. Ni, C. Du, Y. You, Y. Wang, Z. Shen. Raman Mapping Investigation of Graphene on Transparent Flexible Substrate: The Strain Effect. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 12602–12605.
- [185] L. Gong, I. A. Kinloch, R. J. Young, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov. Interfacial Stress Transfer in a Graphene Monolayer Nanocomposite. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2694–2697.
- [186] M. Mohr, K. Papagelis, J. Maultzsch, C. Thomsen. Two-dimensional electronic and vibrational band structure of uniaxially strained graphene from ab initio calculations. *Physical Review B* **2009**, *80*.
- [187] M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, J. Hone. Probing Strain-Induced Electronic Structure Change in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4074–4079.
- [188] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, C. Galiotis. Compression Behavior of Single-Layer Graphenes RID D-9231-2011. *Acs Nano* **2010**, *4*, 3131–3138.
- [189] G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Galiotis. Subjecting a Graphene Monolayer to Tension and Compression. *Small* **2009**, *5*, 2397–2402.

Anhang

Tabelle 4.3: Verspannungssensitivitätswerte der G und 2D Phononen-Moden von natürlichem bzw. großflächigem Graphen. Beide werden durch *MMC* bzw. *CVD* unterschieden. Die Werte tensiler bzw. kompressiver Verspannung sind mit *Zug* bzw. *Druck* gekennzeichnet. Sämtliche Werte sind in $\text{cm}^{-1}/\%$ angegeben.

	Ref.	uniaxial				biaxial		λ/nm
		G^+	G^-	$2D^+$	$2D^-$	G	2D	
MMC (Zug)	78	-10.8	-31.7	-64 ^a		-63		514
	78 ^b	-18.6	-36.4	-83 ^a		-63	-191	514
	78 ^c	-10.3	-30	-60 ^a		-58	-144	514
	182	-14.2 ^a		-27.8 ^a				532
	183	-5.6±1.2	-12.5±2.6	-21±4.2 ^a				532
	184			-7.8 ^a				532
	185			-35 ^g /-60 ^{a,h}				633
	152					-77±7	-203±20	633
	186 ^c	-14.5	-34	-46...54 ^b				514
	156	-14.2	-33.2	-44.1 ^e /-26 ^f	-63.1 ^e /-67.8 ^f			514
	156 ^c			-43 ^e /-24 ^f	-70 ^e /-66 ^f			514
	187			-21.7 ^e /-16.3 ^f	-30.5 ^e /-29.7 ^f			532
	188	-9.6±1.4	-31.4±2.8					514
	189			-59.1/-65.9 ^a				514
MMC (Druck)	188 ^d	5.5±1.2 / 10.1±2.1	22.3±1.2 / 33.1±2.2	42 / 55 ^a				514
	189			25.8/59.1 ^e				514
CVD	155					39	66/79	514
	Diese Arbeit						191	514

^aKeine Unterscheidung zwischen G^+ und G^- bzw. $2D^+$ und $2D^-$.

^bFreistehendes Graphen.

^cBerechnet.

^dUnterschiedlich Flockengröße.

^eArmchair.

^fZigZag.

^gSpannen.

^hEntspannen.

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

1. G. V. Troppenz, M. A. Gluba, M. Kraft, J. Rappich, and N. H. Nickel, „Strain relaxation in graphene grown by chemical vapor deposition“, *Journal of Applied Physics (in press)* **2013**.
2. M. A. Gluba, D. Amkreutz, G. V. Troppenz, J. Rappich, and N. H. Nickel, „Embedded graphene for large-area silicon-based devices“, *Applied Physics Letters* **2013**, 103, 073102.
3. T. Som, A. Simo, R. Fenger, G. V. Troppenz, R. Bansen, N. Pfänder, F. Emmerling, J. Rappich, T. Boeck, and K. Rademann, „Bismuth Hexagons: Facile Mass Synthesis, Stability and Applications“, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 2162-2169.
4. T. Som, G. V. Troppenz, R. Wendt, M. Wollgarten, J. Rappich, F. Emmerling, and K. Rademann, „Graphene Oxide (GO)/ α -Bi₂O₃ Versatile Multifunctional Composites for Enhanced Visible Light Photocatalysis, Chemical Catalysis and Solar Energy Conversion“, *ChemSusChem (currently under review)* **2013**.

Konferenzbeiträge

1. G. V. Troppenz, M. A. Gluba, M. Kraft, J. Rappich, and N. H. Nickel, „Process of strain relief in large area graphene“ (Poster), *Graphene 2013-ImagineNano*, Bilbao/Spain **2013**.
2. G. V. Troppenz, M. A. Gluba, J. Rappich, and N. H. Nickel, „Strain analysis of CVD graphene“ (Talk), *DPG-Frühjahrstagung, DS 28.12*, Regensburg/Germany **2013**.
3. G. V. Troppenz, M. A. Gluba, J. Rappich, and N. H. Nickel, „Strain analysis of CVD graphene by in situ Raman spectroscopy“ (Poster), *Graphene 2012*, Brussels/Belgium **2012**.
4. G. V. Troppenz, J. Rappich, and K. Rademann, „Electrodeposition of polypyrrole on silicon and gold substrates – an in situ surface enhanced Raman spectroscopic study“ (Poster), *26. TDC 2011*, Berlin/Germany **2011**.

5. G. V. Troppenz, J. Rappich, and K. Rademann, „In situ surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) of electrodeposited polypyrrole on (111) silicon and gold substrates“ (Poster), *1. BCS 2011*, Berlin/Germany **2011**.
6. G. V. Troppenz, J. Rappich, and K. Rademann, „In situ Raman spectroscopy of electrodeposited polypyrrole on (111) silicon substrates“ (Poster), *13. JCF Frühjahrssymposium*, Erlangen/Germany **2011**.

Veröffentlichungen vor dem Promotionsvorhaben

1. G. V. Troppenz, „Goldverstärkte in situ Raman-Spektroskopie an elektroponiertem Polypyrrol auf (111) Silicium“ (Diplomarbeit) **2010**.

Berlin, den 21. November 2013
GERALD V. TROPPENZ

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der ausgewiesenen Hilfsmittel angefertigt habe und dass sämtliche Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus anderen Veröffentlichungen entnommen habe, entsprechend kenntlich gemacht worden sind. Weiterhin versichere ich, die vorliegende Dissertation zu keinem früheren Zeitpunkt an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt-Universität zu Berlin oder einer anderen Hochschule im In- oder Ausland eingereicht zu haben.

Berlin, den 21. November 2013

GERALD V. TROPPEZ

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Norbert Nickel und Dr. Jörg Rappich, sowie Prof. Dr. Bernd Rech für die Betreuung dieser Arbeit, für das packende Thema und für lehrreiche, wissenschaftliche Gespräche. Mein tiefster Dank gebührt Dr. Marc Gluba, dessen Tür immer offen steht und der immer eine Antwort auf die anspruchsvollsten Fragen hat. Immer.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Klaus Rademann für die Betreuung dieser Arbeit seitens der Humboldt-Universität zu Berlin, bei Prof. Dr. Christian Pettenkofer für die gemeinsame Durchführung von XPS-Experimenten, bei Prof. Dr. Jürgen Rabe für das Zurverfügungstellen des AFMs und bei der BAM-Arbeitsgruppe von Dr. Wolfgang Unger, insbesondere bei Dr. Eric Darlatt und Andreas Lippitz für die nächtlichen XPS- und NEXAFS-Messungen am BESSY II. Ganz herzlich möchte ich mich außerdem bei Stefan Common, Martin Reiche, Paul Plocica, Sven Kühnapfel und Dr. Daniel Amkreuz für die Deposition bzw. Kristallisation der Si-Schichten bedanken. Für unzählige Stunden und Überstunden am REM sowie dem AFM bedanke ich mich bei Carola Klimm und Sven Käbisch. Bei Klaara Kinnisto und Marco Kraft bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit während ihres Praktikums, bzw. ihrer Masterarbeit. Thorsten Seefeld und Thorsten Wagner danke ich für die Anfertigung von Probenhaltern, sowie Martin Muske, Thomas Lußky, Andreas von Kozierowski und Kerstin Jacob für helfende Hände und offene Ohren. Ein großes Dankeschön geht an Marion Krusche die jedes Problem zu lösen vermag. Jedes.

Mein Büro durfte ich mit Janek Zeuschner teilen. Ich habe unbeschreiblich viel von ihm gelernt und dafür möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Weiterer Dank gebührt meinen Kollegen und Freunden Anne Simo, Stefanie Greil, Robert Rößler, Matthias Zellmeier und Simon Steffens für tiefgehende Gespräche, ausgiebige Kaffeepausen, lange Abende und andauernde Inspiration. Von Herzen bedanke ich mich bei meinem Freund Julius Kühn sowie seiner Frau Nele Thielemann-Kühn. Zeit, die ich mit ihnen verbringe, vergeht viel zu schnell.

Meiner Familie danke ich für anhaltende seelische, moralische und finanzielle Unterstützung. Mein tief empfundener Dank für überwältigende Unterstützung und wundervolle Jahre gebührt Maria. Ihr Rückhalt hat diese Arbeit getragen.

GERALD V. TROPPE